

АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР
ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П. Н. ЛЕБЕДЕВА
АКАДЕМИИ НАУК СССР
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. С. И. ВАВИЛОВА

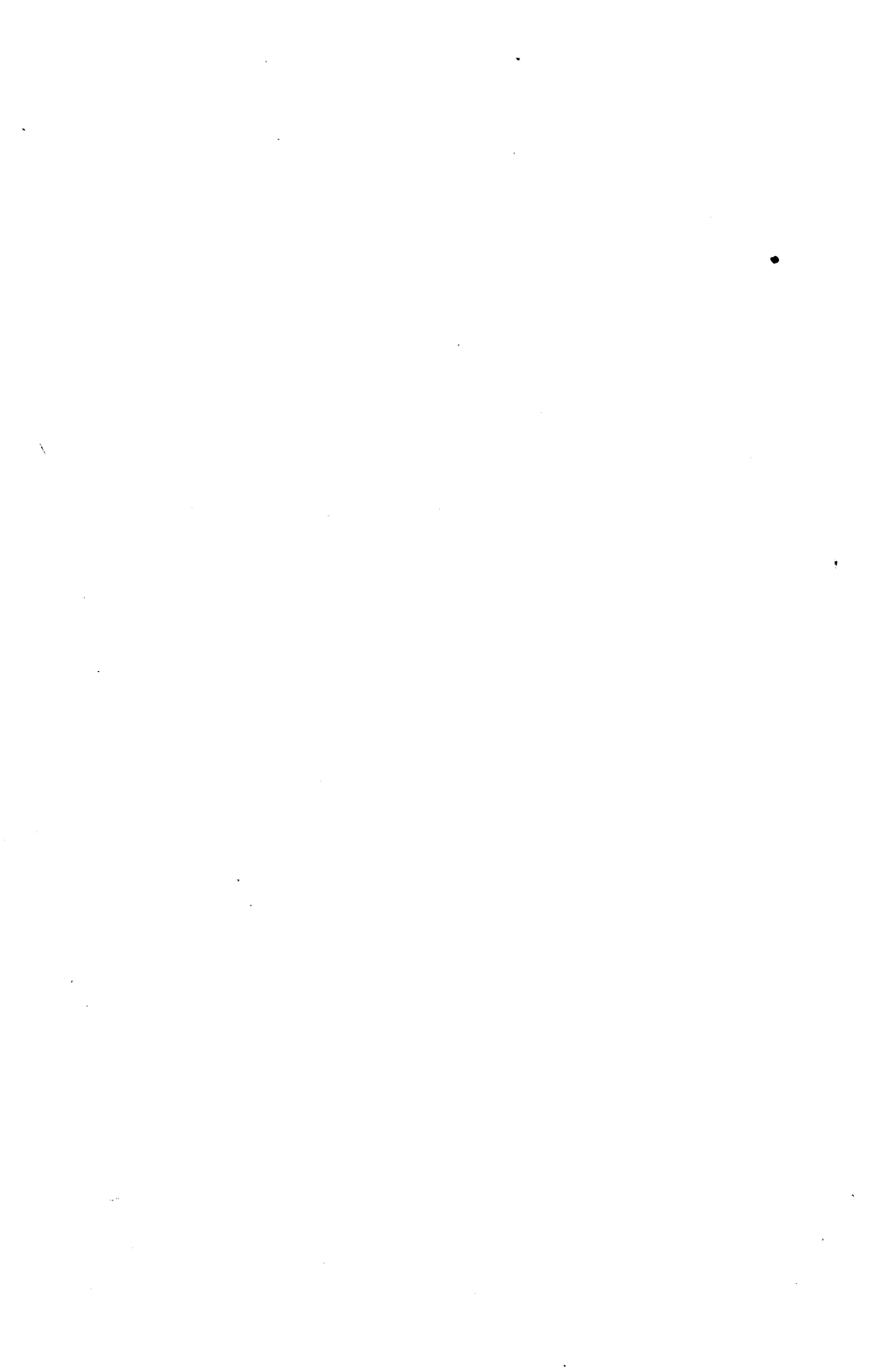
5-ое СОВЕЩАНИЕ
ПО
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

(КРИСТАЛЛОФОСФОРЫ)

25—30 ИЮНЯ 1956

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

TARTU 1956 TARTU



АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР
ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П. Н. ЛЕБЕДЕВА
АКАДЕМИИ НАУК СССР
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. С. И. ВАВИЛОВА

5-ое СОВЕЩАНИЕ
ПО
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
(КРИСТАЛЛОФОСФОРЫ)
25—30 ИЮНЯ 1956

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

TARTU 1956 TARTU

О. В. Агашкин

К ВОПРОСУ О РОЛИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ

1. Одновременное исследование оптических и диэлектрических свойств кристаллофосфоров способствует выяснению природы люминесценции и фотодиэлектрического эффекта.

2. Наиболее удобными для подобных исследований являются цинксульфидные кристаллофосфоры, так как для них особенно детально изучены оптические характеристики и они же дают наибольший фотодиэлектрический эффект.

3. Существенной особенностью цинксульфидных фосфоров является то, что они не могут быть выращены в виде достаточно больших монокристаллов. Обычно они получают в виде мелкокристаллического порошка.

4. Исследование диэлектрических свойств порошковых кристаллофосфоров затруднено тем обстоятельством, что экспериментальное проявление фотопроводимости в неоднородной среде и диэлектрической поляризации во многих отношениях одинаковы.

5. Для выяснения природы фотодиэлектрического эффекта были проведены измерения диэлектрической проницаемости возбужденных и невозбужденных кристаллофосфоров, помещенных в различные прозрачные диэлектрические среды с разными значениями электропроводности.

При этих условиях совпадение диэлектрических проницаемостей одного и того же фосфора, помещенного в разные диэлектрические среды, может быть понятно только в том случае, если изменение емкости конденсатора, вызванное освещением, связано с появлением при возбуждении новых поляризующихся центров.

Получение разных значений диэлектрической проницаемости для одного и того же кристаллофосфора в разных диэлектрических средах возможно тогда, когда фотопроводимость зерен кристаллофосфора достаточно велика и на границах зерен и среды может накопиться значительный объемный заряд вследствие неравенства электропроводностей.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТЯЩИХСЯ КРАСОК ПРИ МУЛЬТИПЛИКАЦИОННЫХ СЪЕМКАХ

1. К светящимся мульткраскам предъявляется ряд специфических требований, обусловленных технологией производства мультипликаций и киносъемочным процессом. На основании проведенной в студии Союзмультфильм и ВНИСИ экспериментальной работы были выбраны оптимальные светосоставы, пигменты и связующее для составления палитры из 24 светящихся мульткрасок.

2. Проведенное исследование точности цветопередачи свыше 100 различных образцов светящихся красок при съемках на различных цветных пленках при различных экспозициях подтвердило целесообразность применения светящихся мульткрасок разработанной палитры.

3. Установлены оптимальные значения ультрафиолетовой облученности и освещения на мультстанках, выбраны рациональные типы съемочных светофильтров, разработаны задания на новые приборы ультрафиолетового облучения.

4. Широкая градация яркостей и чистота цвета светящихся красок обеспечивает возможность получения высококачественных кадров, новых световых эффектов и в ряде случаев значительно облегчает существующую технологию мультсъемок (например, съемок «на прожог»).

5. Светящиеся мульткраски уже нашли применение в ряде фильмов, выпущенных студией Союзмультфильм за последние годы, и области применения их в студии могут быть значительно расширены.

М. Н. Аленцев

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОСФОРА $ZnS-Cu$ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА

1. Измерения выхода люминесценции фосфора $ZnS-Cu$ в зависимости от длины волны возбуждающего света, произведенные до сих пор, представляются неудовлетворительными по следующим причинам. Во-первых, этот фосфор обладает двумя полосами излучения (с максимумами примерно при 460 и 580 $m\mu$). Во-вторых, выход обеих полос зависит от интенсивности возбуждения. Поэтому значения выхода для различных длин волн возбуждающего света, имеющих разную интенсивность и различно поглощаемых порошком фосфора, трудно сравнивать между собой.

2. Чтобы исследовать раздельно выход обеих полос, были подобраны условия приготовления двух образцов фосфоров, в излучении которых имелась бы только одна полоса. В качестве фосфора с голубой полосой был взят ZnS-Zn , прокаленный при 600°C , а в качестве фосфора с практически одной зеленой — фосфор ZnS-Cu (10^{-4} г/г), прокаленный при 1200°C .

3. Выход люминесценции фосфора ZnS-Zn растет с ростом интенсивности возбуждения вследствие существования внешнего тушения. Измерения выхода для каждой длины волны возбуждающего света производились при разных интенсивностях возбуждения. Полученные значения экстраполировались к бесконечно большой интенсивности возбуждения, когда внешнее тушение перестает играть роль. Таким образом была получена спектральная зависимость выхода голубой люминесценции фосфора ZnS-Zn в примерно равных условиях возбуждения светом разных длин волн.

При этом квантовый выход при возбуждении в полосе поглощения активатора (максимум при $\lambda \sim 340 \text{ м}\mu$) оказывается в полтора раза большим, чем при поглощении возбуждающего света в основном веществе.

4. Выход люминесценции фосфора ZnS-Cu падает с ростом интенсивности возбуждения вследствие высвечивающего действия возбуждающего света. При ослаблении возбуждения светом различных длин волн достигалось такое состояние возбуждения, когда выход становился постоянным, т. е. высвечивающее действие переставало играть роль.

На полученной таким образом кривой зависимости квантового выхода зеленой полосы от длины волны возбуждающего света имеются два максимума, совпадающие с максимумами поглощения центров голубой и центров зеленой люминесценции. Выход при возбуждении в основном веществе опять оказывается меньшим в полтора раза, чем в максимумах.

5. Полученные данные показывают, что при передаче энергии возбуждения от основного вещества к центрам люминесценции происходят заметные потери.

Большой выход зеленой полосы при возбуждении в полосе поглощения центров голубой люминесценции указывает на большую эффективность соответствующей передачи энергии.

О МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ДЛЯ ЛЮМИНОФОРОВ

1. Требования к чистоте исходных веществ для люминофоров.
2. О направлениях производимых в ИРЕА исследований по разработке методов получения веществ высокой степени чистоты.
3. О химических методах получения веществ высокой степени чистоты.
4. О методах получения веществ высокой степени чистоты с применением комплексообразователей.
5. Другие методы получения веществ высокой степени чистоты.
6. **З а к л ю ч е н и е.**

А. С. Андрианов, М. Л. Кац

ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА ПОГЛОЩЕНИЕ И СВЕЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ОЛОВОМ

1. Исследование изменений, возникающих в свойствах центров поглощения и свечения под действием различных факторов, может несомненно способствовать изучению природы этих центров. Особенно большой интерес представляют щелочно-галоидные фосфоры с оловом в качестве активатора в виду особенностей структуры их спектров поглощения. Последние содержат по шести спектральных полос, имеющих в случае $KCl-Sn$ максимумы при 224, 232, 240, 252, 276 и 296 $m\mu$.

2. После облучения фосфора рентгеновскими лучами падает поглощение в коротковолновых максимумах 224, 232, 240 $m\mu$ и возрастает в спектральной области, в которой расположены длинноволновые максимумы. В сильно рентгенизованных фосфорах коротковолновая группа превращается в полосу с одним размытым максимумом. Указанные изменения в спектрах поглощения, вызванные действием рентгеновских лучей, обратимы; после прогрева рентгенизованного фосфора интенсивность поглощения в области коротковолновых полос возрастает, структура полосы опять появляется и восстанавливается прежний вид кривой поглощения.

3. Аддитивное окрашивание щелочно-галоидных фосфоров, активированных оловом, приводит в общем к таким же изменениям в спектрах поглощения, какие возникают под действием рентгенов-

ских лучей. Но в случае аддитивного окрашивания в кристалл, как известно, проникают извне электроны, локализующиеся у пустых узлов ионов галоида и в области других неоднородностей кристалла. Следовательно, рассмотренные изменения в спектрах поглощения обусловлены в обоих случаях, т. е. при аддитивном окрашивании и под действием рентгеновских лучей, одной и той же причиной, а именно, захватом некоторой частью ионов активатора добавочных электронов. Подобными ионами активатора, захватившими избыточные электроны, обусловлено возрастание поглощения в спектральной области, в которой расположены длинноволновые полосы поглощения.

4. Щелочно-галоидные фосфоры с оловом в качестве активатора, облученные рентгеновскими лучами, помимо флуоресценции с характерным спектром обладают также термолюминесценцией, однако, с иным спектром свечения. Различие в спектрах свидетельствует о различии в механизме флуоресценции и термолюминесценции. В последнем случае свечение, повидимому, связано с процессом захвата избыточных электронов ионами активатора, превращающимися при этом в однократно ионизованные или квазинейтральные атомарные центры олова.

В. В. Антонов-Романовский

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ

Истекший период характеризуется обнаружением ряда новых явлений в области фосфоресценции и развитием теории. Исследования протекали по трем основным направлениям: исследования центров свечения и захвата, исследования кинетики и процессов превращения энергии в кристаллофосфорах.

С точки зрения выяснения природы центров свечения наиболее интересными представляются теоретические расчеты центра свечения и применение принципа компенсации зарядов при исследовании строения центра. Перспективны в этом отношении и изменения поляризации люминесценции, которые были с успехом применены в случае флуоресценции.

В области кинетики сделан большой методический шаг вперед — за 1—2 года был развит метод термического обесцвечивания, который в тех случаях, когда фосфоры могут быть приготовлены в виде крупных монокристаллов, в большей степени, чем метод термического высвечивания, позволяет решать ряд вопросов кинетики фосфоресценции.

Впервые была оценена такая важная для кинетики фосфоресценции величина, как отношение эффективных сечений захвата и рекомбинации как для тепловых, так и для оптических электронов.

Определенный интерес в связи с вопросом о форме кривой затухания представляют собой исследования зонной модели фосфора с двумя сортами электронных ловушек.

Объяснена зависимость выхода некоторых цинксulfидных фосфоров от интенсивности возбуждающего света. Рассмотрена при этом роль высвечивающего действия возбуждающего света и внешнего тушения, которое связано с движением «дырок».

Выяснение природы нелинейных эффектов в явлениях фосфоресценции позволило установить, что в отсутствии нелинейных эффектов зависимость выхода фосфоресценции фосфора Zns-Zn и Zns-Si подчиняется закону Вавилова, установленному для флуоресценции растворов красителей и других флуоресцирующих веществ.

В. А. Архангельская, П. П. Феофилов

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕКОТОРЫХ «ЧИСТЫХ» СОЛЕЙ

1. Спектры люминесценции некоторых неактивированных солей (HgJ_2 , PbJ_2 , AgJ , CdS) состоят при температуре жидкого воздуха из ряда полос, ширина которых систематически увеличивается при продвижении в длинноволновую часть спектра. Наиболее коротковолновые узкие полосы (полуширина порядка $1 \text{ м}\mu$) непосредственно примыкают к наиболее длинноволновым узким полосам поглощения, наблюдаемым в тех же солях.

2. Относительная интенсивность отдельных полос в спектрах люминесценции данного вещества сильно зависит от интенсивности возбуждающего света. Интенсивность коротковолновых полос (в том числе и узких полос) растет с интенсивностью возбуждения быстрее, чем линейно:

$$I \sim E^\gamma \quad (\gamma > 1);$$

в то же время для длинноволновых полос $\gamma \leq 1$.

3. Узкие полосы люминесценции монокристаллов HgJ_2 и CdS полностью поляризованы в направлении, перпендикулярном оптической оси кристаллов. Более длинноволновые полосы также частично или полностью поляризованы в том же направлении.

4. Кинетика люминесценции исследованных солей типична для кристаллофосфоров. Процессы систематически замедляются при переходе к длинноволновым полосам. Длительность люминесцен-

ции в узких полосах не превышает 10^{-6} сек. В длинноволновых полосах она может достигать 10^{-4} сек.

5. Исследование спектров и поляризации узких полос излучения показывает, что они обусловлены теми же электронными переходами, что и узкие полосы в спектрах поглощения, т. е. что излучение следует рассматривать как резонансное.

6. Узкие полосы в спектрах поглощения исследованных и родственных им «чистых» солей в настоящее время связываются с возникновением экситона (Гросс, Никитин). Придерживаясь такой интерпретации, следует считать, что узкие полосы в спектрах излучения обусловлены разрушением экситонного состояния. Однако такая интерпретация не может считаться окончательной, поскольку в ряде работ (Коханенко, Шалимова и др.) узкие полосы поглощения «чистых» солей с известным основанием приписываются сверхстехиометрическим атомам металла.

Л. М. Беляев, М. Д. Галанин, З. Л. Моргенштерн,
З. А. Чижикова

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА γ — И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ ИОДИДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ Tl, ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА

1. Применение кристаллов щелочных иодидов, активированных Tl, в счетчиках сцинтилляций обусловлено высоким выходом (порядка десятков % %) их люминесценции под действием высокоэнергетических частиц. При малой концентрации активатора поглощение энергии частицы происходит главным образом в основной решетке и высокий выход люминесценции означает, что имеет место весьма эффективная передача энергии от решетки к активатору.

В работе была поставлена задача выяснить, при каких концентрациях активатора эта передача происходит с достаточной эффективностью, и установить таким образом среднее расстояние, на которое может происходить миграция энергии в решетке.

2. Исследования проводились на монокристаллах NaJ, KJ и CsJ, активированных таллием, концентрация которого в кристаллах определялась полярографическим методом. Измерения относительного выхода при возбуждении светом из области первой полосы поглощения Tl показали, что выход не зависит от концентрации, т. е. что в исследованных пределах (до $\sim 1,6 \cdot 10^{-3}$ mol) концентрационное тушение не наблюдается.

3. Относительный выход при возбуждении γ -лучами, измерявшийся как по амплитуде сцинтилляций, так и по интенсивности

суммарного свечения, растет при увеличении концентрации Tl и стремится к насыщению при дальнейшем увеличении концентрации. Характеристическая концентрация, при которой достигается половинное значение предельного выхода, составляет для NaJ-Tl — $5,9 \cdot 10^{-5}$ mol, для KJ-Tl — $24,4 \cdot 10^{-5}$ mol, для CsJ-Tl $< 3 \cdot 10^{-5}$ mol. Это соответствует средним расстояниям между активаторами соответственно 105 Å, 72 Å и > 178 Å, или 32, 20 и > 40 постоянных решетки.

Е. И. Блажнова

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ КАТОДОЛЮМИНОФОРОВ ZnS · ZnSe И ИХ ПРОМЫШЛЕННОМ ПРИМЕНЕНИИ

Имеющиеся в литературе сведения о свойствах цинксulfидселенидных люминофоров неполны и часто противоречивы. Результаты экспериментального исследования спектров излучения, послесвечения и яркости цинксulfидселенидных катодолюминофоров показывают:

1. Спектры катодолюминесценции люминофоров ZnS · ZnSe-Zn, ZnS · ZnSe-Ag и ZnS · ZnSe-Cu имеют в большинстве случаев наряду с основной полосой излучения дополнительную полосу или ясно обрисованную или искаженную форму основной полосы. Такой характер спектров объясняется воздействием на ионы активатора различных по структуре (содержащих и несодержащих селен) микрообластей кристалла.

2. Изменение режима возбуждения (анодного напряжения и плотности тока) сопровождается заметным перераспределением энергии между полосами.

3. Для катодолюминофоров ZnS · ZnSe, содержащих в качестве активаторов Zn, Ag, Cu, процесс послесвечения в области изменения яркости от 0,5—1% до 20% от яркости в конце возбуждающего импульса описывается гиперболой.

4. Увеличение содержания селенида цинка в люминофорах вызывает монотонное укорочение послесвечения при любом из перечисленных выше активаторов.

Разработанные люминофоры на цинксulfидселенидной основе рекомендуются для промышленного использования (люминофоры для черно-белого телевидения, для цветного телевидения, для локационных трубок и т. д.).

ОЧИСТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ДО ЛЮМИНОФОРНОЙ ЧИСТОТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. Целью данной работы являлась разработка хроматографических методов очистки хлоридов и сульфидов цинка, кадмия, щелочных и щелочно-земельных металлов от Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} до $1.10^{-5}\%$ и Cu^{++} до $1.10^{-6}\%$.

2. Очистка концентрированных растворов сильных электролитов от микропримесей катионов хроматографическим методом является проблемной задачей, так как приходится считаться с наличием противоионного эффекта, который снижает поглотельную способность применяемого сорбента, поэтому решение поставленной задачи представляет и теоретический интерес.

3. Удаление микропримесей Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} из сульфатов и хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов в примененном методе основано на способности органических синтетических анионитов осаждать эти примеси внутри твердой фазы анионита. Природа продуктов осаждения зависит от присутствующих в растворе катионов и анионов. В разных случаях имеют место окислы, гидраты окислов, основные соли, соединения типа аминатов и т. д. Разные ионы осаждаются в колонке, образуя хроматографические зоны. До распространения этих зон по всей высоте колонки из нее вытекает очищенный раствор соли.

4. Удаление этих же микропримесей из растворов серноокислых кадмия и цинка удалось осуществить на анионитах в виде отрицательно заряженных комплексных ионов.

Условия очистки должны быть такими, при которых комплексообразователь не дает комплекса с катионом очищаемой соли, но образует его с микропримесями. Кроме того, комплексообразователь должен иметь возможно меньшую константу обмена с анионом очищаемой соли.

5. Оба способа дают возможность очищать концентрированные растворы солей, приближающиеся к насыщенным с большими выходами, что выгодно отличает предлагаемые методы от большинства существующих хроматографических методов.

Оба метода исключают необходимость внесения в очищаемые соли посторонних веществ (например, NH_4^+ , J и др.), что выгодно отличает их от химических методов.

6. Степень очистки солей хроматографическим методом такова, что при анализе микропримесей приходится работать на пределе

чувствительности существующих аналитических методик ($1.10^{-5}\%$ для Fe^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} и $1.10^{-6}\%$ для Cu^{++}).

Контроль степени очистки солей от кобальта с применением радиоактивного изотопа Co^{60} показал возможность его очистки до $3.10^{-7}\%$.

А. М. Бонч-Бруевич, Г. А. Тищенко, П. П. Феофилов

ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦЕНТРОВ ОКРАШИВАНИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

1. Применение нового флуорометра ГОИ, обладающего высокой разрешающей способностью и относительно большой светосилой, позволило провести исследование длительности люминесценции (τ) сложных центров окрашивания в ионных кристаллах LiF , NaF , CaF_2). Исследуемые кристаллы окрашивались как фотохимически, посредством воздействия жестких излучений, так и аддитивно (CaF_2).

2. Во всех случаях длительность люминесценции при комнатной температуре оказалась имеющей величину порядка 10^{-8} — 10^{-9} сек. и независимой от способа окрашивания, интенсивности и длины волны возбуждающего света.

3. В рентгенизованных кристаллах LiF наблюдаются два типа центров окрашивания, отличающихся по спектру люминесценции и по характеру ориентации, определенному посредством поляризационных измерений. Длительность их люминесценции также оказывается различной. Различие наблюдается также в τ двух родственных типов люминесцирующих центров окраски в кристаллах CaF_2 («красные» и «синие» центры).

4. Длительность люминесценции центров окрашивания практически не изменяется при понижении температуры до 90°K и падает при нагревании кристаллов. Уменьшение τ обусловлено термическим тушением и не связано с параллельно идущим необратимым термическим разрушением люминесцирующих центров.

5. Измерение значений τ позволяет, привлекая данные о спектрах поглощения, определить концентрацию центров окрашивания и силы их осцилляторов.

Е. Е. Букке

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА НОСИТЕЛЕЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ФОСФОРАХ НА ОСНОВЕ ZnS

Для определения знака носителей заряда, ответственных за фотопроводимость, использовался метод, аналогичный предложенному Рывкиным для полупроводников. Установка была дополнена устройством, позволяющим прикладывать к исследуемому в конденсаторе фосфору постоянное электрическое поле того или иного направления. Наложение внешнего электрического поля в некоторых случаях помогает выяснить знак носителей заряда, обуславливающих фотопроводимость.

На основании данных, полученных в результате исследования 20 фосфоров, делается предположение о том, что фотопроводимость у большинства фосфоров на основе ZnS является смешанной.

В результате исследования действия постоянного электрического поля на фосфор в конденсаторе обнаружилось, что в зернах люминофора относительно медленно (за 3—10 минут) накапливается пространственный заряд, почти полностью уничтожающий действие внешнего электрического поля, что необходимо учитывать при определении знака носителей фотопроводимости при использовании метода конденсатора.

Е. Е. Букке, Л. А. Винокуров, В. Е. Орановский,
З. А. Трапезникова, В. С. Трофимов

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

1. Волны яркости являются одной из важных специфических характеристик электролюминесценции.

2. Наблюдаемая часто на опыте разница в амплитуде волн яркости, соответствующих положительному и отрицательному полупериоду приложенного напряжения, объясняется не электрической несимметрией схемы, а связана с оптическими явлениями в фосфоре.

3. Характерные особенности волн яркости наблюдаются у фосфоров, активированных редкоземельными элементами.

4. Проведены предварительные опыты по сравнению фото- и электролюминесценции.

А. А. Бундель, З. И. Гурецкая

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУЛЬФИДСЕЛЕНИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Литературные данные о спектрах люминофоров $\text{ZnS} \cdot \text{ZnSe}$ и $\text{ZnS} \cdot \text{ZnSe-Me}$ неполны и часто противоречивы. Наличие в спектрах собственной полосы селена оставалось до сего времени незамеченным большинством исследователей. Причина этого лежит в резко выраженной зависимости спектрального состава излучения сульфидселенидных люминофоров от интенсивности возбуждения и от рода возбуждающего агента.

При малых интенсивностях возбуждения в спектрах свечения люминофоров $\text{ZnS} \cdot \text{ZnSe}$, не содержащих преднамеренно введенного активатора, легко прослеживается постепенное усиление полосы селена и ослабление полосы сверхстехиометрического цинка при увеличении концентрации селена в люминофоре. Полное подавление полосы цинка происходит при содержании в препарате 30% ZnSe .

При введении серебра в люминофоры с различным содержанием ZnSe обнаруживается, что для подавления полосы селена требуется тем большая концентрация серебра, чем больше содержание селена в препарате. Подавление полосы селена полосой серебра зависит не только от энергетической конкуренции полос обоих активаторов, но в значительной мере зависит и от уничтожения одного из родов центров свечения при изменении состава люминофора.

Это, равно как и большая устойчивость полосы селена по отношению к введению серебра, чем полосы цинка, еще раз подтверждает диссоциационный механизм активации сульфидных люминофоров.

А. А. Бундель, М. Ф. Попов , Ю. А. Чижунова

СВЕЧЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ КОРОТКИМИ ИМПУЛЬСАМИ

В практике приобретает все большее значение использование люминофоров в режиме возбуждения короткими импульсами. Согласно распространенному мнению максимальная яркость свечения I_{max} , достигаемая к концу возбуждения при достаточно малой длительности его, изменяется пропорционально квадрату интенсивности возбуждения ($I_{\text{возб}}$) у люминофоров с рекомбинацион-

ным свечением и пропорционально первой степени $I_{\text{возб}}$ у люминофоров с мономолекулярным механизмом свечения.

Исследование зависимости I_{max} от $I_{\text{возб}}$ при возбуждении рентгеновскими импульсами длительностью от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $2,6 \cdot 10^{-5}$ сек., проведенное с CaWO_4 , $1,7 \text{ ZnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Mn} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ и $\text{ZnS}_{55} \cdot \text{CdS}_{46} \cdot \text{Ag} \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ показало, что независимо от механизма свечения, у всех этих люминофоров изменение I_{max} с изменением $I_{\text{возб}}$ происходит по одинаковому закону: $I_{\text{max}} = \alpha I_{\text{возб}}^\alpha$, где $\alpha < 1$.

При постоянстве энергии, подводимой возбуждающим импульсом, и уменьшении его длительности у всех исследованных люминофоров I_{max} сначала возрастает, затем сохраняет постоянное значение, независимо от дальнейшего уменьшения длительности возбуждения.

Расхождение полученных данных с существующими представлениями ставит вопрос о необходимости дальнейших исследований в этом направлении.

А. А. Бундель, А. И. Русакова

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

1. Способность к люминесценции у кристаллов сульфида цинка возникает при введении в них металлов и металлоидов, занимающих самое различное положение в периодической системе. За исключением активации металлами с незаполненными внутренними электронными оболочками, спектральный состав люминесценции весьма мало зависит от природы активатора. Это обстоятельство, возможность получения люминофоров взаимодействием кристаллического сульфида цинка с активаторами, взятыми в элементарном состоянии, и отсутствие темновой проводимости у цинксульфидных люминофоров приводит к выводу, что образование центров свечения происходит за счет основного вещества и активатора в состоянии нулевой валентности, а излучение происходит с частиц основного вещества, возмущаемых присутствием активаторов.

2. Люминофор представляет собой твердый раствор активирующего элемента в сульфиде цинка. Внедрение активатора вызывает отклонение от нормального стехиометрического отношения между металлом и металлоидом в кристалле.

Отклонения от стехиометрии являются общим термодинамическим свойством бинарных соединений, однако вследствие малости отклонений констатация их в ряде случаев связана с

большими экспериментальными трудностями. Возникновение способности к люминесценции является удобным методом нарушений стехиометрии.

3. При активации металлами нарушения стехиометрии являются результатами термической диссоциации сульфидов и распределения продуктов диссоциации между кристаллами основного вещества и соприкасающимися с ними газовой или жидкой фазами. Величина и знак отклонений от стехиометрии зависят от коэффициентов распределения продуктов диссоциации между существующими фазами и вторичных реакций, протекающих в них. Особое значение имеет ассоциация атомарной серы в многоатомные молекулы, протекающая в газовой фазе.

4. Вследствие отсутствия сколько-нибудь заметной ионизации продуктов диссоциации при растворении в сульфиде цинка, распределение их между кристаллом и газовой фазой близко закону Генри. Этим объясняется простота закономерности, связывающей оптимальные концентрации активаторов-металлов с давлением диссоциации их сульфидов и растворимостью последних в сульфиде цинка. Диссоциационным механизмом активации определяется и то, что активировать сульфид цинка способны лишь металлы, сульфиды которых обладают большим давлением диссоциации, чем сульфид цинка.

5. Активация металлоидами, посторонними основному веществу люминофора, является первой стадией взаимодействия между ними. При возможности обменной реакции и повышении концентрации активатора все большая доля последнего переходит в ионное состояние и утрачивает способность активировать основное вещество, образуя с ним смешанные кристаллы замещения. Изменение параметров решетки вызывает главное смещение спектра люминесценции. При ограниченной растворимости продукта реакции в сульфиде по достижении концентрации насыщения он выпадает в виде самостоятельной фазы, что кладет предел перемещению спектра.

Ф. А. Бутаева, В. А. Фабрикант

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП В КОРОТКОВОЛНОВОМ УЛЬТРАФИОЛЕТЕ

1. В предыдущей работе авторов было показано, что величина квантового выхода люминесценции у ламповых люминофоров при возбуждении линией 1850 Å значительно превышает единицу. Однако этот результат был получен при помощи очень косвен-

ного метода, основанного на сравнении яркостей люминесценции исследуемых люминофоров с яркостями органических люминофоров, для которых предполагалась выполнимость закона Вавилова.

2. В настоящей работе проведены прямые измерения относительной чувствительности ламповых люминофоров к ртутным линиям 1850 Å и 2537 Å. С этой целью был построен вакуумный монохроматор с термостолбиком, перемещающимся в вакууме. Кроме того, был создан комбинированный источник излучения, состоявший из алюминиевой искры (1850 Å) и ртутной кварцевой лампы низкого давления (линия 2537 Å). Искра располагалась перед лампой.

3. При помощи термостолбика определялось отношение интенсивностей линий 1850 и 2537 Å, а при помощи фотоумножителя — отношение яркостей люминофора, помещенного в кювету. Измерения были проведены для виллемита, цинк-бериллий-силиката, вольфрамата магния и галофосфатов.

4. Результаты измерений подтвердили сделанный нами ранее вывод о том, что квантовый выход при возбуждении линией 1850 Å может значительно превышать единицу, т. е. может происходить размен энергии возбуждающего кванта.

А. Т. Вартамян

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

1. Наряду с неорганическими фосфорами известны также органические фосфоры, представляющие собой ту или иную жесткую среду, активированную различными органическими веществами, в частности, органическими красителями. В кристаллах органических красителей наблюдаются электрические и фотоэлектрические явления, среди которых наиболее замечательными являются совпадения спектральных кривых поглощения и фотопроводимости, рост электропроводности и фотопроводимости при повышении температуры, расхождение между величинами энергий активации, определенных из температурной зависимости, а также резкое влияние некоторых электроотрицательных газов на фотоэлектрическую чувствительность.

2. Перечисленные в пункте 1 свойства слоев органических красителей вместе с рядом других свойств позволяют рассматривать красители как особый класс органических полупроводников.

3. Для слоев красителей, фотопроводимость которых отличается большой инерционностью как при нарастании фототока во

время освещения, так и при спадаании проводимости после выключения света, нагревание в темноте слоев, находящихся в состоянии возбуждения после выключения света, сопровождается ростом проводимости, подобно кратковременной яркой вспышке фосфоресценции при нагревании.

4. Величина энергии активации фотопроводимости ряда красителей — трипфлавин, кристаллический фиолетовый и др. — совпадает с величиной энергии активации фосфоресценции, определенной для органофосфоров, активированных теми же красителями — трипфлавином на силикагеле, кристаллический фиолетовый в глицерине и др. Эта величина энергии активации характеризует разность энергий возбужденного и метастабильного состояний. Известные до сих пор факты свидетельствуют об общности механизма фотопроводимости органических красителей и фосфоресценции органофосфоров.

Ф. И. Вергунас

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ЗАКОН ЗАТУХАНИЯ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ФОСФОРОВ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ТУШЕНИЯ

Описана кинетика послесвечения цинксulfидных фосфоров с учетом температурного тушения бимолекулярного типа. Принято, что безизлучательные переходы электронов проводимости на основные уровни активатора требуют термической активации. Система уравнений, описывающая послесвечение, сведена к системе уравнений Э. И. Адировича и решена для случая малости времени жизни электронов в зоне проводимости. Закон затухания в безразмерном виде для случая полной заселенности уровней локализации к концу возбуждения получен в виде трех уравнений. В отличие от закона Э. И. Адировича параметр γ , равный отношению вероятности локализации на уровнях прилипания к сумме вероятностей излучательной и безизлучательной рекомбинации, меняется с температурой. Величина параметра остается постоянной, равной γ_0 , вблизи тушения и уменьшается с температурой в области тушения. Из закона затухания вытекает ряд качественных и количественных следствий.

Если для фосфора $\gamma_0 > 1$, то закон затухания вблизи тушения описывается дробной гиперболой с постоянной степенью. В области тушения степень гиперболы с температурой быстро растет до значений 2,5. При дальнейшем повышении температуры $\gamma \rightarrow 0$, при этом повторная локализация, по крайней мере на начальных стадиях затухания, делается пренебрежимо малой и затухание

послесвечения аппроксимируется экспонентами, переходящими на далеких стадиях в гиперболы. С ростом температуры гиперболические участки сокращаются. При возбуждении фосфора не до насыщения характер закономерностей затухания остается тем же. При ослаблении интенсивности возбуждающего света экспоненциальный участок на начальных стадиях исчезает и кривые затухания аппроксимируются гиперболами.

Постоянная времени экспоненциального процесса равна вероятности термического высвобождения локализованных электронов, а энергия активации, определенная из температурного хода постоянной времени, — глубине уровней локализации ϵ .

Из температурного хода светосумм вблизи тушения определяется энергия ϵ , в области тушения — сумма $\epsilon + \Omega$, где Ω — энергия активации безизлучательной рекомбинации электронов проводимости с центрами излучения.

По сдвигам гипербол второго порядка, снятых при разных температурах, также определяются энергии ϵ и $\epsilon + \Omega$.

Качественные и количественные следствия закона затухания находятся в соответствии с экспериментальными закономерностями, полученными для ZnS-Zn, ZnS-Cu, ZnS-Cu,Co и ZnS-Cu,Fe-фосфоров.

Ф. И. Вергунас, О. В. Агашкин

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ZnS-Cu-ФОСФОРА

Для ZnS-Cu-фосфора ($Cu \rightarrow 10^{-4}$ г/г; $T \rightarrow 1100^\circ C$) определялось изменение тангенса угла диэлектрических потерь ($\Delta \operatorname{tg} \delta$) и емкости конденсатора $\frac{\Delta C}{C_0}$, содержащего фосфор, при освещении волной 365 мμ. Сняты частотные зависимости $\Delta \operatorname{tg} \delta$ и $\frac{\Delta C}{C_0}$ в интервале $3 \cdot 10^4 \rightarrow 6 \cdot 10^6$ гц. В исследованном частотном интервале обнаружены 4 максимума для $\Delta \operatorname{tg} \delta$ и спад от большого постоянного значения к меньшему для $\frac{\Delta C}{C_0}$. Показано, что положения максимумов $\Delta \operatorname{tg} \delta$ не зависят ни от интенсивности возбуждающего света E , ни от природы вещества, связывающего зерна фосфора. Относительные высоты максимумов меняются с изменением E . Максимумы $\Delta \operatorname{tg} \delta$ приписываются электронам, локализованным на уровнях прилипания разной глубины.

Изучены в области всех 4-х максимумов закономерности изменения $\Delta \operatorname{tg} \delta$ и с интенсивностью возбуждающего света. Изучены

релаксационные кривые затухания $\Delta \operatorname{tg} \delta$ и $\frac{\Delta C}{C_0}$ после выключения возбуждающего света. Для низкочастотных максимумов получены следующие результаты. Во время возбуждения с ростом E $\Delta \operatorname{tg} \delta$ вначале растет, затем падает, стремясь к постоянному значению. После выключения возбуждения $\Delta \operatorname{tg} \delta$ также вначале растет, затем падает, стремясь к темновому значению. Емкости же при всех частотах во время возбуждения растут с ростом E , стремясь к насыщению, и монотонно уменьшаются со временем после выключения возбуждающего света.

Изучены температурные изменения во время возбуждения $\Delta \operatorname{tg} \delta$ и $\frac{\Delta C}{C_0}$ и сопоставлены с температурным ходом светосумм, запаасаемых на уровнях локализации разной глубины.

Сняты термокривые $\Delta \operatorname{tg} \delta$ и сопоставлены с термокривыми люминесценции.

На основании анализа полученных закономерностей для $\Delta \operatorname{tg} \delta$ и $\frac{\Delta C}{C_0}$ и сопоставления их с закономерностями послесвечения делается вывод, что частотные и температурные исследования тангенса угла диэлектрических потерь и изменения емкости могут дать некоторые сведения о параметрах уровней локализации.

Л. А. Винокуров, М. В. Фок

О ТУШЕНИИ ФОСФОРОВ ZnS-Cu , Co И ZnS-Cu , Ni ИНФРАКРАСНЫМ СВЕТОМ

1. Инфракрасный свет действует вспышечным и тушащим образом на фосфоры ZnS-Cu , Co и ZnS-Cu , Ni . Нами обнаружено, что при постоянной интенсивности инфракрасного света яркость фосфора I зависит от интенсивности возбуждения E по закону $I \sim E^{3/2}$. Действие инфракрасного света в послесвечении приводит к затуханию по гиперболе второго порядка.

2. Обычная схема внешнего тушения не объясняет этих закономерностей, так как она дает затухание по экспоненциальному закону («мономолекулярное» тушение) и зависимость I от E по закону $I \sim E^2$. Эти закономерности получаются в предположении, что дырка, попав с активатора в валентную зону, не может вернуться обратно и обязательно рекомбинирует с локализованным электроном.

3. Нами произведен расчет стационарной яркости и затухания фосфора для случая, когда дырки в валентной зоне имеют большую вероятность возвратиться на центры свечения, чем рекомби-

нирывать с локализованными электронами. В этих предположениях получена формула, объясняющая наблюдаемую на опыте зависимость стационарной яркости фосфора от интенсивности возбуждения, а также показано, что затухание будет следовать по гиперболическому, а не по экспоненциальному закону.

4. На основе этого расчета объяснено также действие Co и Ni , как тушителей, и показано, что при не слишком сильном тушении, когда выход снижен в несколько раз, на кривой зависимости выхода от интенсивности возбуждения сохраняется горизонтальный участок («плато»), как это имеет место, например, при введении Co .

Л. Н. Галкин

ИНФРАКРАСНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЕРНИСТОГО СВИНЦА

1. Для изучения инфракрасной люминесценции использовались специальные приемники, зеркальная оптика и в качестве диспергирующего элемента монохроматора была применена дифракционная решетка.

2. Спектр люминесценции сернистого свинца, подвергнутого термообработке на воздухе, представляет в шкале длин волн колоколообразную кривую с максимумом $2,8 \mu$ при комнатной температуре. Охлаждение образцов приводит к смещению максимума свечения в длинноволновую часть спектра. Энергетический выход свечения при возбуждении зеленой линией ртути оценен в $0,1\%$ при 20°C . Люминесценция сернистого свинца ослабляется при механическом повреждении слоев.

3. Явления свечения присуще образцам, обладающим заметным внутренним фотоэффектом.

Н. Л. Гастинг

ЗАТУХАНИЕ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ ZnS-Cu И ZnS-Cu, Co- ФОСФОРОВ ВБЛИЗИ И В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГАШЕНИЯ

Проведены детальные экспериментальные исследования послесвечения ZnS-Cu и ZnS-Cu, Co- фосфоров вблизи и в области температурного гашения. Измерено температурное гашение этих фосфоров.

Полученные закономерности сопоставлены с существующими теориями затухания с целью выяснения вида элементарного закона затухания послесвечения кристаллофосфоров.

1. Температурное гашение для ZnS-Cu-фосфора измерено в интервале температур 300—700°K и для ZnS-Cu, Co — в интервале 100—600°K.

Измерено затухание послесвечения данных фосфоров при различных условиях возбуждения и при разных температурах.

2. Найдено, что для ZnS-Cu-фосфора при равновесном слабом возбуждении в области температур 398—425°K затухание послесвечения протекает по гиперболам с постоянным наклоном, при более высоких температурах (430—510°K) — по дробным гиперболам, наклон которых растет с увеличением температуры.

При равновесном сильном возбуждении кривые затухания представляют собой снова гиперболы с постоянным наклоном в области температур 397—430°K — области вблизи гашения, а при более высоких температурах (459—477°K) получены переходные кривые с экспоненциальными участками на начальных стадиях затухания, возрастающими по мере роста температуры или интенсивности возбуждающего света. При еще более высоких температурах (498—510°K) получены чистые экспоненты.

При мгновенном возбуждении в той же области гашения (481—512°K) получены гиперболы II порядка.

Для ZnS-Cu, Co-фосфора наблюдаются те же качественные закономерности послесвечения, за исключением гипербол с постоянным наклоном, которые отсутствуют, так как для нашего ZnS-Cu, Co-фосфора вообще не наблюдалось постоянство интенсивности свечения во время возбуждения.

Результатом эксперимента является тот факт, что для одного и того же образца фосфора получены все основные виды закона затухания послесвечения: экспонента, гипербола II порядка и дробная гипербола в одном и том же интервале температур.

2. Из кривых затухания послесвечения и гашения вычислена энергия активации \bar{U} , необходимая для температурного гашения, глубина действующих уровней локализации ϵ и энергия $\epsilon + \Omega$ (где Ω — энергия активации безизлучательных процессов в фосфоре). Данные значения энергии найдены из температурного хода светосумм, из сдвига гипербол и из температурного хода постоянной времени затухания («наклона» экспонент).

3. Полученные результаты как качественные, так и количественные находятся в хорошем согласии с теоретическим законом Э. И. Адировича, дополненным Ф. И. Вергунас с учетом тушения бимолекулярного типа.

4. Хорошее согласие экспериментальных закономерностей, полученных нами для реальных фосфоров, с теоретическим законом, выведенным для идеального фосфора, обладающего уровнями локализации одного сорта и центрами свечения одного типа, объясняется тем, что в определенной исследуемой области

температур в наших фосфорах проявляли себя уровни локализации лишь одной глубины и центры свечения одного сорта. Такое заключение подтверждается нашими количественными результатами.

5. Из эксперимента следует, что ни экспонента, ни гипербола II порядка не являются элементарным законом затухания после-свечения указанных фосфоров, а элементарным законом является закон Адировича-Вергунаса, аппроксимируемый в общем случае дробной гиперболой и содержащий экспоненту и гиперболу II порядка в качестве частных случаев.

С. И. Голуб

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

1. В спектре возбуждения монокристаллов хлористого и бромистого серебра в области от $\lambda = 254$ мμ до $\lambda = 436$ мμ имеется один интенсивный максимум около $\lambda = 375$ мμ.

2. В спектре излучения голубая полоса ($\lambda = 480$ мμ) присуща наиболее чистым (в смысле стехиометрии) образцам хлористого серебра. Если же у образца имеется избыток металлического серебра, то появляются дополнительные полосы — зеленая ($\lambda = 520$ мμ) и красная ($\lambda = 640$ мμ).

3. Образцы бромистого серебра без металлического избытка обладают зеленой полосой люминесценции ($\lambda = 525$ мμ), очень слабой при 77°K и более сильной при 20°K. Избыток металлического серебра обуславливает оранжевую ($\lambda = 610$ мμ) и красную ($\lambda = 645$ мμ).

4. Смешанные кристаллы $\text{AgCl} \cdot \text{AgBr}$ и $\text{AgCl} \cdot \text{AgI}$ обнаруживают постепенный сдвиг полос люминесценции в сторону более длинных волн по мере увеличения количества примеси, что можно интерпретировать как результат образования центров металлического серебра более сложного типа.

5. Сублимиат-фосфоры AgCl дают сложные спектры излучения с максимумами: $\lambda = 475, 540, 615, 640$ мμ. Это говорит о наличии центров различных размеров.

Обработка сублимиат-фосфоров AgCl раствором HgCl_2 снижает интенсивность зеленой и красной полос в значительной степени, что же касается голубой, то ее интенсивность либо мало уменьшается, либо даже несколько увеличивается. Следовательно, центры люминесценции красной и зеленой полос AgCl это — поверхностные центры металлического серебра. То же самое справедливо и для AgBr .

6. Гиперболический закон (с дробным показателем) затухания люминесценции галоидных солей серебра заставляет отнести их в класс рекомбинационных кристаллофосфоров, активированных тяжелыми металлами.

7. Кривые температурной зависимости выхода люминесценции не обнаруживают спада при понижении температуры от 190°K до 90°K, а также от 77°K до 20°K. Это, повидимому, означает, что поглощение возбуждающего света происходит в основном веществе, а не на активаторе.

Н. В. Горбачев

ПРИБОРЫ ДЛЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ СВЕЯЩИХСЯ КРАСОК И МАТЕРИАЛОВ

1. Широкое применение светящихся красок и материалов, а также методов люминесцентного анализа и люминесцентной дефектоскопии возможно лишь при условии разработки и серийного производства приборов и источников ультрафиолетового облучения. Поэтому одновременно с разработкой светящихся акварельных и масляных красок, гуаши, мелков, пастели и люминесцентных материалов ВНИСИ разработал конструкции новых приборов для ультрафиолетового облучения с ртутно-кварцевыми и люминесцентными лампами.

2. В настоящее время ВНИСИ выпустил небольшими сериями прибор ультрафиолетового облучения с лампами ПРК-2 и черным увиолевым стеклом марки УФС-3. Прибор создает облученность до 100 вт/см² на расстоянии 1 м, что обеспечивает высокую яркость свечения изображений больших размеров.

3. Разработаны и выпущены небольшой серией приборы ультрафиолетового облучения для люминесцентной дефектоскопии, настольного и подвесного типа с тремя люминесцентными лампами мощностью 15 вт, напряжением 127 в. Опыт эксплуатации этих приборов показал ряд существенных преимуществ (малая мощность, отсутствие нагрева, простота эксплуатации и др.).

При облучении на небольших расстояниях яркость свечения у исследуемых деталей или эскизов, выполненных светящимися красками, вполне достаточна.

4. ВНИСИ разработал прибор ультрафиолетового облучения переносного типа для работы в эксплуатационных условиях с лампой типа УФО-4А и питанием от аккумуляторных батарей. Опыт работы с этим прибором в геологических экспедициях Московского Университета дал положительные результаты.

Н. А. Горбачева

ФОТОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ

1. За последние годы опубликовано большое число работ, посвященных описанию фосфатных люминофоров (получено уже свыше 40 люминофоров). Не только галофосфат кальция с активаторами сурьмой и марганцем, но и ряд других фосфатных люминофоров доработаны различными исследователями до большой яркости и рекомендованы как люминофторы для люминесцентных ламп. Получение индивидуальных фосфатов представляет и по настоящее время трудности из-за невыясненности ряда вопросов, относящихся к химии и кристаллохимической структуре фосфатов.

2. На примере фосфата кадмия выяснена тесная зависимость характера получающихся осадков от условий осаждения. Фосфат кадмия осаждался из растворов сульфата кадмия двухзамещенным фосфатом аммония. Установлено, что в зависимости от pH конечного раствора и от температуры осаждения образуются 2 формы фосфата кадмия, различающиеся по составу. Это нашло свое подтверждение в кривых нагревания осадков, дебаеграммах, а также в различии люминесцентных свойств полученных люминофоров.

3. Проведенная работа позволила нам путем подыскания оптимальных условий осаждения фосфатов кадмия повысить яркость ранее полученных нами люминофоров и, кроме того, помогла воспроизвести фосфатные люминофторы, рекомендованные для люминесцентных ламп, а именно: барий-титан-фосфат-люминофор, одинаковый по спектру излучения с вольфрамом магния, ортофосфат кальция с активаторами церием и марганцем, а также ортофосфат кальция с оловом и марганцем — для восполнения в люминесцентных лампах недостающего излучения в красной части спектра.

4. Доступность сырья и возможность получения на основе фосфатов люминофоров, излучение которых охватывает всю гамму цветов, дает основание предполагать, что фосфатные люминофторы займут одно из первых мест среди ламповых люминофоров.

Б. М. Гугель, И. С. Векслер

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ВЫБОР ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ТЕЛЕВИЗИОННЫХ ЭКРАНОВ

1. Для телевизионных экранов могут применяться либо однокомпонентные белые люминофторы, либо смеси люминофоров с дополнительными цветами свечения.

Однокомпонентные белые люминофоры имеют недостаточную светоотдачу и плохую воспроизводимость по цвету и поэтому в производстве пока применяются только смешанные люминофоры. Основные требования к люминофорам при этом сводятся к следующему: возможность получить заданный «белый цвет», высокая светоотдача, одинаковые характеристики насыщения по току, высокая устойчивость при термической и вакуумной обработках, долговечность в условиях работы в электроннолучевой трубке. Для использования в экране проекционной электроннолучевой трубки люминофоры кроме этого должны обладать возможно малым насыщением по току для обеспечения контрастности изображения.

2. Для экранов кинескопов прямого видения применяются сульфидные или сульфидселенидные смеси. Имея примерно равные светоотдачи, сульфидные смеси имеют преимущество благодаря своей большей устойчивости к нагреву и относительной дешевизне, а сульфидселенидные по легкости выдерживания гранулометрического состава и отсутствию поглощения света люминесценции. Характеристики насыщения по току сульфидных смесей лучше, чем у сульфидселенидов, и можно получить сульфидные люминофоры с синим и желтым цветом свечения с одинаковым насыщением по току. Таким образом, наиболее выгодным в настоящее время является применение чисто сульфидной пары.

3. Для экранов проекционных кинескопов применяется силикатная смесь или сульфидселенидная смесь. При токовых нагрузках более $2-4 \text{ ма/см}^2$ светоотдача сульфидселенидной смеси падает очень быстро и приближается к светоотдаче силикатной смеси. В связи с крупной характеристикой насыщения по току сульфидселенидов, контрастность изображения при высоких плотностях тока мала. В силикатной смеси, желтой компонентой которой служит силикат ($\text{Zn} + \text{Be}$), светоотдача зависит от яркости и цветности синей компоненты. Кроме этого, насыщение по току у обеих компонент должно быть близким. Наиболее выгодным люминофором для этой цели является силикат кальция-магния, активированный титаном.

Б. М. Гугель, М. М. Шапочник

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЛЮМИНОФОРНОГО СЛОЯ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМПАХ

1. Наиболее существенными характеристиками люминофорного слоя в люминесцентных лампах являются эффективность превращения ультрафиолетовой энергии ртутного разряда в видимое

излучение с заданным спектральным распределением и устойчивость работы покрытия в условиях ртутного разряда низкого давления. Успехи, достигнутые в этом направлении, связаны с разработкой нового галофосфатного люминофора.

2. Смеси на основе вольфрамата магния и силиката цинка-бериллия, активированного марганцем, характеризуются меньшей эффективностью свечения и худшей устойчивостью. Понижение световой отдачи люминофорного покрытия из силиката цинка-бериллия в процессе горения люминофорной лампы связано с фотолизом и поэтому такое люминофорное покрытие нестабильно в условиях ртутного разряда.

Покрытие из ранее разработанного галофосфата кальция имело несколько большую эффективность, чем покрытие из смеси люминофоров, но в условиях горения ламп имеет недостаточную стабильность.

3. При разработке нового галофосфатного люминофора было установлено влияние различных факторов при синтезе на эффективность и устойчивость. Наибольшее значение имеет относительная основность состава, определяемая отношением $\Sigma (Ca + Mn) : p$, оптимальное значение которого лежит в узких пределах $(4,90 \pm 0,2) : 3$. Большую роль играет также загрязнение фосфата гидроксилапатитом, так как он переходит во фтороапатит при прокаливании с трудом.

Как основность люминофора, так и загрязнение гидроксилапатитом определяют концентрацию активно работающей сурьмы в люминофоре, которая и определяет эффективность и устойчивость люминофора.

4. Качество люминофорного покрытия определяют также и физико-механические характеристики: качество слоя и его адгезия к стеклу, в основном определяющиеся измельчением. Для получения хорошего слоя необходимо также вводить пептизирующие добавки в люминофорную суспензию, а для увеличения адгезии можно вводить инертные скрепляющие вещества. Большой интерес в этом отношении представляет недавно разработанный метод нанесения люминофорного покрытия из водных суспензий.

А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, М. С. Рабинович

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СЫРЬЯ, ПРИМЕНЯЕМОГО В СИНТЕЗЕ ЛЮМИНОФОРОВ

Хроматографический метод дает возможность осуществить глубокую очистку веществ от посторонних примесей. Он может быть успешно использован для очистки сырья, применяемого в синтезе люминофоров.

Ионообменные смолы оказались мало пригодными для очистки больших количеств сульфатов цинка и кадмия от примесей железа, меди, никеля и кобальта. Это объясняется, прежде всего, недостаточным различием в адсорбируемости ионов смолами.

Хорошие результаты были получены с окисью алюминия в качестве хроматографирующего сорбента при очистке CdSO_4 . Сульфат цинка, вопреки имеющимся в литературе данным, не удается удовлетворительно очистить на колонках Al_2O_3 от следов Fe и Cu.

Для очистки сульфата цинка были применены как неорганические, так и органические сорбенты. Благодаря тому, что в хроматографии используется принцип противотока, обычные реактивы для разделения катионов оказываются при хроматографической технике проведения реакции гораздо более эффективными, чем в статических условиях.

Если операцию дробного осаждения Fe^{3+} OH-ионом заменить фильтрацией раствора ZnSO_4 через колонку, содержащую ZnO в смеси с Al_2O_3 (1:10 или 1:20), то оказывается возможным достичь высокой степени очистки сульфата цинка не только от Fe (концентрация в фильтрате $(2-3) \cdot 10^{-5}\%$ в пересчете на ZnSO_4), но и от Cu (концентрация в фильтрате $\leq 10^{-6}\%$) и других тяжелых металлов (Pb, Bi и т. д.). В сочетании с дробным осаждением ZnS в кислой среде, этот метод дает продукт люминофорной чистоты.

Аналогичным образом операцию дробного осаждения Cu (и других тяжелых металлов) S^{2-} -ионом целесообразно заменить фильтрацией раствора ZnSO_4 через колонку, содержащую ZnS в смеси с Al_2O_3 (1:10 или 1:20). Концентрация меди в фильтрате не превышает $10^{-6}\%$ в пересчете на ZnSO_4 .

Особенно хорошие результаты получены при замене осаждения Ni диметилглиоксимом фильтрацией очищаемого раствора через колонку, содержащую диметилглиоксим. Мы применили в качестве носителя активированный уголь, смешивая его с диметилглиоксимом и помещая смесь над слоем чистого угля. Это позволило произвести очистку раствора не только от Ni, но и от Cu, Co и Fe. Концентрация Cu в фильтрате не превышает $10^{-6}\%$ в пересчете на ZnSO_4 , концентрация Co $\sim 5 \cdot 10^{-6}\%$, концентрация Fe $(2-4) \cdot 10^{-5}\%$, Ni химическими методами не обнаруживается. Очистка от Cu, Co и Fe объясняется образованием ими внутрикомплексных солей с диметилглиоксимом (при pH 5,8—6,0), адсорбирующихся углем.

Очистка сульфатов цинка и кадмия от следов Fe и Cu может быть осуществлена также за счет адсорбции этих примесей углем при фильтрации через угольную колонку растворов, pH 5,8—6,0 и содержащих H_2O_2 .

При замене осаждения Со α -нитрозо- β -нафтолом в статических условиях фильтрацией очищенного раствора через колонку из угля и α -нитрозо- β -нафтола, удается не только улучшить очистку от Со, но и достичь высокой степени очистки раствора от Cu, Fe и Ni, с которыми α -нитрозо- β -нафтол образует внутрикомплексные соединения.

Очистка растворов солей хроматографическими методами производится в закрытой аппаратуре и технически весьма проста.

Из предложенных методов очистки наиболее простым, производительным и дешевым методом является очистка на колонках из угля и диметилглиоксима.

М. Н. Дьяченко

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЕЙ ЗАХВАТА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ИЗБЫТКОМ ГАЛОИДОВ И МЕТАЛЛОВ АКТИВАТОРОВ

1. Показано, что введение избытка галондов Cl, Br и J в кристаллы NaCl приводит к появлению большого количества новых уровней захвата, а также к значительному возрастанию интенсивности люминесценции во всех максимумах температурного высвечивания, лежащих в интервале 100—500° K.

3. При проведении высокотемпературного отжига в рентгенизованных кристаллах NaCl отмечается появление большого количества новых пиков люминесценции в температурном интервале 100—500° K.

3. В кристаллах NaCl, активированных Cu, Ni и Ag, наблюдается значительное увеличение как интенсивности ультрафиолетовой люминесценции, так и числа пиков в интервале температур 100—400° K и сильное ослабление их в интервале 400—500° K.

4. В случае бомбардировки естественных кристаллов NaCl быстрыми нейтронами, β -частицами в температурном высвечивании отмечено появление большого количества уровней. Кривые температурного высвечивания для этих кристаллов имеют большое сходство с кривыми, полученными для кристаллов NaCl с избытком иода.

5. В перечисленных выше кристаллах исследование ультрафиолетового излучения было произведено счетчиком фотонов с чувствительностью от 1800—4000 Å, а видимого излучения — электронным умножителем ФЭУ-19, при равномерном нагревании кристаллов со скоростью 1,75 град/мин.

6. Рассмотрен вопрос о природе центров захвата в щелочно-галоидных кристаллах с учетом полученных данных.

Наличие большого количества уровней в кристаллах NaCl, особенно активированных и отожденных, не может быть полностью объяснено только присутствием в них элементарных типа F, F', M и V-центров. Повидимому, в подобного рода кристаллах существуют более сложные центры захвата, представляющие собой, если не комбинацию простейших центров, то во всяком случае, более сложные агрегаты, молекулярные группы, располагающиеся на поверхностных трещинах и других дефектах структуры.

Д. М. Еремин

ВИДИМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУБСТРАКТИВНО ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ КАМЕННОЙ СОЛИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

1. Изготовленные нами счетчики фотонов с катодами из Al и Mg оказались чувствительными к видимой области спектра. Как было выяснено, эта чувствительность обусловлена специальной обработкой фотокатодов. При помощи таких счетчиков с использованием светофильтров было произведено исследование видимой люминесценции кристаллов NaCl.

2. Помимо люминесценции неокрашенных до рентгенизации кристаллов NaCl исследовалась люминесценция естественно окрашенных в темносиний цвет кристаллов, а также кристаллов, окрашенных в парах натрия.

Снималась температурная зависимость интенсивности излучения в интервале температур от $t = 170^\circ\text{C}$ до $t = 220^\circ\text{C}$.

3. Установлено, что при нагревании кристаллов в вышеуказанном интервале температур обнаруживается ряд максимумов излучения в видимой области. Вспышки свечения при разных температурах имеют различный спектральный состав. Так, при температуре -150°C максимум излучения приходится на длину волны 5940 \AA , при температуре -63°C на $\lambda \approx 4540\text{ \AA}$ и при температуре $+60^\circ\text{C}$ на $\lambda \approx 4200\text{ \AA}$.

4. Установлено также, что кристаллы, облучаемые при температуре жидкого кислорода, совершенно не окрашиваются, а кристаллы, ранее облученные в условиях комнатной температуры, при повторном облучении при температуре жидкого кислорода значительно обесцвечиваются.

5. Естественно окрашенные и аддитивно окрашенные кристаллы NaCl, возбужденные при комнатной температуре, не фосфоресцируют в видимой области.

6. Кристаллы NaCl, облученные рентгеновскими лучами при температурах $180^\circ\text{—}220^\circ\text{C}$, флуоресцируют в видимой области, но

не окрашиваются. При нагревании кристаллов до 250°C видимая флуоресценция исчезает.

7. Предлагается возможное теоретическое обоснование полученных результатов на основании зонной теории проводимости кристаллов.

Ю. Н. Жванко, З. Л. Моргенштерн, Л. М. Шамовский

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ КJ, АКТИВИРОВАННЫХ ИНДИЕМ И ГАЛЛИЕМ

1. Известно, что таллий является хорошим активатором для щелочно-галлоидных фосфоров, химические же аналоги таллия в качестве активаторов до сих пор не были исследованы.

В настоящей работе получены и исследованы фосфоры на основе иодистого калия с активаторами In и Ga.

2. Фосфоры KJ-Tl, KJ-In и KJ-Ga выращены в одинаковых условиях из обезвоженной соли в запаянных кварцевых ампулах в атмосфере водорода. Активатор вводился в шихту в виде металла. Индий и галлий не образуют гидридов, устойчивых при высоких температурах. Положение полос в спектре дополнительного поглощения фосфоров остается тем же и в отсутствии водорода (вакуум $\sim 3\text{—}5$ мм рт. ст.). Исследованы спектральные распределения поглощения, излучения, возбуждения полученных фосфоров, а также измерен абсолютный выход свечения в зависимости от длины волны возбуждающего света.

3. Как и в случае таллиевых фосфоров, при введении в KJ In или Ga на длинноволновом спаде собственного поглощения кристалла возникают дополнительные полосы, связанные с активатором. Первые (длинноволновые) полосы поглощения In и Ga несимметричны и, повидимому, представляют собой плохо разрешенный дублет. В ряду Tl, In, Ga полосы поглощения с уменьшением атомного номера активатора смещаются в коротковолновую область спектра. В фосфорах с большими концентрациями In на длинноволновом спаде первой полосы обнаружена еще одна слабая полоса поглощения.

4. Спектр излучения KJ-In-фосфора расположен в желтой, а с Ga — в оранжевой области. В ряду Tl, In, Ga спектр смещается в длинноволновую область, т. е. стоксовское смещение возрастает.

5. Из измерений спектрального распределения возбуждения и выхода следует, что в обоих фосфорах имеются три спектральные области, выход в которых различен. Две более длинноволновые области соответствуют полосам поглощения активатора, а третья

с $\lambda = 240$ мμ, совпадающая для обоих фосфоров, вряд ли может быть приписана поглощению активатора. В области первой полосы поглощения основания (~ 220 мμ.), как и для щелочно-галогидных фосфоров, активированных таллием, наблюдается резкое падение выхода.

6. Максимальное значение абсолютного квантового выхода для фосфора KJ-In при возбуждении в области длинноволновой полосы поглощения активатора составляет $\sim 95\%$, что превышает выход люминесценции других щелочно-галогидных фосфоров, выход для KJ-Ga значительно ниже.

А. П. Иванов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СВЕЧЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СРЕД

Настоящее сообщение касается рассмотрения зависимости яркости свечения люминесценции от оптических параметров рассеивающего слоя.

Исходя из приближенных представлений о непрерывности рассеяния, поглощения и излучения в зависимости от толщины слоя, нами были получены формулы, характеризующие интенсивности люминесценции, как со стороны падения возбуждающей радиации, так и с противоположной стороны. Выведенные выражения применимы не только при возбуждении люминесценции ультрафиолетовым светом, но и при возбуждении элементарными частицами (α , β -частицы). Из анализа расчета были выявлены закономерности свечения в зависимости от дисперсности среды, показателей поглощения и преломления, толщины слоя и т. д. Установлено, что разный характер возбуждения приводит при размельчении порошка люминофора в одном случае к возрастанию яркости свечения, в другой — к падению. Изучен вопрос о нахождении оптимальных условий, определяющих максимальную интенсивность люминесценции. Результаты исследования дают возможность по измеряемому спектру и выходу судить об истинном спектре и абсолютном выходе люминесценции вещества. Одновременно с расчетом данная задача решалась и экспериментально. Объектами исследования являлись порошки стекла ЖС-9 с размерами частиц в интервале от 5 м до 1000 мμ. Монохроматическое возбуждающее излучение выделялось двойным кварцевым монохроматором в интервале от 230 мμ до 365 мμ. Полученные экспериментальные данные говорят о неплохом соответствии между результатами теории и опыта, о пригодности данной модели расчета к порошкообразным люминофорам.

ВЛИЯНИЕ АНИОНА СОЛИ АКТИВАТОРА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ

Влияние аниона активатора на люминесцентные свойства фосфоров наблюдалось лишь в редких случаях. Поэтому обычно считают, что безразлично, в виде какой соли берется активатор при изготовлении фосфора. Однако, при изучении щелочно-галогидных фосфоров, активированных Тl и Ag, мы обнаружили, что изменение аниона соли активатора может вызвать существенные изменения в спектре поглощения и излучения фосфора, а также в условиях возникновения фосфора.

1. При введении в хлористую соль щелочного металла иодистой соли активатора в спектре излучения фосфора наряду с полосами, имеющимися и при одинаковых анионах, появляется новая полоса, сдвинутая относительно коротковолновой полосы фосфора в длинноволновую сторону.

2. В спектре поглощения также появляется дополнительная более длинноволновая полоса, которая является полосой возбуждения для новой полосы в излучении.

Можно предположить, что новые полосы обусловлены центрами люминесценции, в которых ближайшее окружение иона металла активатора содержит по крайней мере один ион иода.

3. Появление этих новых полос можно вызвать не только введением активатора в виде иодистой соли, но также добавлением в фосфор небольшого количества иодистой соли металла основания. Это позволяет думать, что Ag и Tl в хлористой соли щелочного металла с небольшой примесью J распределяются не статистически; имеется тенденция к преимущественной группировке с ионами иода.

4. Температура возникновения фосфоров при изготовлении их прогревом смеси порошков основания и активатора значительно выше в том случае, когда активатор взят в виде иодистой соли. Это можно объяснить тем, что заметная диффузия активатора в основание в данном случае происходит из жидкой фазы, о чем свидетельствует близость температур возникновения фосфора и плавления эвтектики.

При малых концентрациях активатора новая полоса отсутствует, с увеличением концентрации она становится даже интенсивнее прежней коротковолновой полосы излучения. Это можно объяснить тем, что в процессе диффузии из жидкой фазы ионы металла и иода разделены, а влияние группировки активатора с иодом начинает сказываться лишь при больших концентрациях иода.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ZnS И $ZnSe$

1. Исследованы способы получения электролюминофоров на основе ZnS , ZnS , $ZnSe$ с активаторами Ag , Cu , Mn .

2. Выяснены условия приготовления люминофоров с хорошими электролюминесцентными свойствами в атмосфере $H_2S + HCl$ при определенной дозировке кислорода.

3. Спектры излучения электролюминофоров и их яркость находятся в большой зависимости от соотношения объемов H_2S и HCl и от количества кислорода в атмосфере прокали. Предполагается, что эти обстоятельства определенным образом регулируют соотношение между количеством активатора, внедренным в решетку люминофора и входящим в поверхностный полупроводниковый слой.

4. С этой точки зрения исследовано также влияние соактиваторов (Cl , Pb , Al), вводимых в люминофор при условиях прокали в различных атмосферах.

5. Исследованы физические характеристики электролюминофоров (зависимость от напряжения, частоты, волны яркости и т. д.).

М. Л. Кац

АТОМАРНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СВЕЧЕНИЯ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, И ИХ ОБРАЗОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЖЕСТКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

1. Спектры поглощения щелочно-галоидных фосфоров, активированных ионами тяжелых металлов, содержат, как известно, у длинноволнового края собственного поглощения основания резкие полосы, характерные для активирующей примеси.

2. Под действием рентгеновских или γ -лучей спектры поглощения щелочно-галоидных фосфоров сильно изменяются; помимо известных полос, обусловленных F -центрами, возникает ряд новых полос преимущественно в ультрафиолетовой области, обусловленных активаторными центрами, видоизмененными действием жесткого излучения.

Одновременно возникают в ряде случаев (Ag , Cu , Sn , Pb и др.) новые спектральные полосы люминесценции, обусловленные видоизмененными активаторными центрами, а в отдельных случаях способность люминесцировать вообще возникает лишь в результате облучения фосфора рентгеновскими лучами; так, напри-

мер, в рентгенизованных фосфорах NaCl-Ni флуоресценция не возбуждается светом, соответствующим полосе селективного поглощения активатора (246 $\text{m}\mu$). Лишь после облучения фосфора рентгеновскими лучами, создающими новые полосы поглощения 216, 279, 350 и 465 $\text{m}\mu$ в NaCl-Ni наблюдается характерная оранжево-красная яркая флуоресценция, возбуждаемая длинноволновым ультрафиолетовым светом.

3. Исследование спектров поглощения и люминесценции, термического высвечивания, обесцвечивающего действия монохроматического света и других свойств центров поглощения и свечения, возникающих под действием жесткого излучения в щелочно-галогидных кристаллофосфорах, активированных ионами тяжелых металлов, показывает, что новые центры возникают вследствие захвата ионами активатора свободных электронов и превращения ионных центров активатора в атомарные центры. Этот вывод особенно убедительно подкрепляется идентичностью спектральных полос поглощения, возникающих под действием рентгеновских или γ -лучей и в результате обычного аддитивного окрашивания путем введения электронов извне.

4. Анализ экспериментальных данных показывает, что в случае щелочно-галогидных фосфоров, активированных серебром, отдельные спектральные полосы, например, 288 $\text{m}\mu$ у KCl-Ag , обусловлены центрами, представляющими собой своеобразные F-центры, в которых один из шести катионов, соседних с вакантным узлом галоида, является ионом серебра. Так как энергия ионизации Ag (7,54эв) больше, чем у Na (5,12эв), то естественно ожидать, во-первых, что полоса должна быть смещена относительно F-полосы в коротковолновую область и, во-вторых, что электрон будет теснее связан с ионом Ag^+ , чем с каждым ионом Na^+ в отдельности.

5. Гипотеза Л. М. Шамовского о том, что упомянутая полоса обязана поглощению света тонкими пленками, образующимися на внутренних межкристаллических поверхностях мозаичной субструктуры кристалла, не соответствует имеющимся экспериментальным данным. В частности, атомарная полоса 288 $\text{m}\mu$ (KCl-Ag) фотоэлектрически не активна и она не наблюдается в спектрах поглощения тонких и сверхтонких слоев серебра, нанесенных на поверхности различных диэлектриков, хотя другие, более длинноволновые полосы поглощения 315, 340 и 440 $\text{m}\mu$ (KCl-Ag), возникающие под действием жесткого излучения, наблюдаются в спектрах указанных слоев.

Полоса 440 $\text{m}\mu$ обусловлена коллоидными частицами серебра, а полосы 315 и 340 $\text{m}\mu$ аналогично подобным полосам, исследованным Е. А. Кирилловым в засвеченных кристаллах галоидного серебра, могут быть обусловлены частицами, промежуточными

между атомарными и коллоидными, представляющими собой небольшие группы атомов.

6. Обладая способностью захватывать свободные электроны, активатор одновременно выполняет функции центров прилипания, что связано с возникновением в энергетическом спектре электрона характерных для активирующей примеси акцепторных локальных уровней энергии.

Центрами захвата в щелочно-галогидных фосфорах могут служить также неактивирующие примеси, как, например, ионы щелочно-земельных металлов.

В обоих случаях указанные уровни захвата проявляются в виде характерных полос в спектрах поглощения и соответствующих пиков в кривых термического высвечивания.

Кроме электронных центров поглощения в щелочно-галогидных фосфорах возникают под действием жесткого излучения также центры дырочного типа. Такими центрами обусловлена, например, полоса 216 мμ в спектре поглощения NaCl-Ni.

7. Исследование изменений, возникающих в спектрах поглощения и свечения щелочно-галогидных фосфоров под действием жесткого излучения, имеет значение не только для изучения природы центров свечения и захвата, но и открывает перспективы разработки новых принципов дозиметрии рентгеновских и радиоактивных лучей.

М. Л. Кац, В. К. Никольский

О МЕХАНИЗМЕ СЕЛЕКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ АКТИВАТОРА В ФОСФОРАХ KCl-Ag

1. Спектры поглощения щелочно-галогидных фосфоров, активированных серебром, были объектом исследования Смакулы (1927), Форро (1929), Като (1943), Этцеля и Шульмана (1954). Однако, результаты измерений разноречивы; Смакула и Като обнаружили у длинноволнового края собственного поглощения решетки основного вещества по одной активаторной полосе, тогда как по данным Форро, Этцеля и Шульмана селективное поглощение активатора проявляется в виде двух или трех спектральных полос. Механизм поглощения указанных фосфоров остается невыясненным.

2. По нашим данным спектр селективного поглощения активатора в фосфоре KCl-Ag состоит из двух интенсивных полос с резкими максимумами при 216 и 228 мμ и одной весьма слабой полосы с максимумом около 245 мμ.

По аналогии с чистыми щелочно-галогидными кристаллами

можно было бы предположить, что селективные полосы в спектре KCl-Ag связаны с возбуждением и последующим переходом электрона от иона галоида к смежному катиону, но не щелочного металла, а серебра. Однако анализ экспериментальных данных показывает, что подобный механизм поглощения исключается. Имеющиеся данные также не согласуются с гипотезой о комплексной природе центров селективного поглощения в щелочно-галоидных фосфорах, активированных серебром.

3. Весьма интересные изменения возникают в спектре поглощения KCl-Ag после облучения фосфора рентгеновскими лучами. Прежде всего обнаруживается ряд новых сильных полос поглощения в длинноволновой области (270—500 мμ), в которой нерентгенизованный фосфор KCl-Ag совершенно прозрачен.

В коротковолновой области также возникают две сильные полосы поглощения с максимумами при 222 и 235 мμ и слабая полоса около 260 мμ.

4. Сравнение полос поглощения активатора 216, 228 и 245 мμ в нерентгенизованных фосфорах KCl-Ag и коротковолновых полос 222, 235 и 260 мμ, возникающих после рентгенизации, со спектрами поглощения газообразных и гидратированных ионов Ag⁺ позволяет отнести эти полосы к определенным электронным переходам.

Подобное сравнение показывает, что значение разностей Δγ между компонентами триплета ионов Ag⁺ в газообразном состоянии очень хорошо совпадают с разностями Δγ между максимумами полос, наблюдаемых в спектрах гидратированных ионов серебра и фосфоров KCl-Ag до и после их облучения рентгеновскими лучами. Отсюда несомненно следует, что во всех перечисленных случаях полосы обусловлены одинаковыми электронными переходами между основным состоянием ¹S₀ и компонентами триплета ³P₂, ³P₁ и ³P₀. Однако взаимодействие ионов серебра с окружающими ионами основного вещества в жидком и твердом растворах приводит к расширению спектральных линий свободной примеси в спектральные полосы и их смещению в длинноволновую область спектра.

5. Из отнесения полос поглощения 216, 228 и 245 мμ в спектре нерентгенизованных фосфоров и 222, 235 и 260 мμ у рентгенизованных фосфоров KCl-Ag к соответственно одинаковым электронным переходам следует, что под действием рентгеновских лучей полосы поглощения некоторой части ионов серебра просто смещаются в длинноволновую область. Смещение может быть вызвано возникающими под действием рентгеновских лучей дефектами (анионные и катионные вакансии, положительные дырки), часть из которых, повидимому, локализуется вблизи ионов активатора.

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ НА СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

В работе исследуется влияние изменения постоянной решетки, вызываемого всесторонним сжатием, на спектры излучения некоторых кристаллофосфоров. Спроектирована и собрана установка для исследования спектральных и яркостных характеристик кристаллофосфоров под действием гидростатического давления до 2000 ат. Всестороннее сжатие вызывает коротковолновый сдвиг спектров излучения щелочно-галогидных кристаллофосфоров, активированных оловом. Величина сдвига растет симбатно с ростом сжимаемости и постоянной решетки соответствующих оснований. Так, например, у фосфора NaBr-Sn сдвиг равен 2 м μ , тогда как у RbJ-Sn он равен 7 м μ на 2000 ат приложенного давления. Исследовалось также влияние давления на спектры излучения фосфоров KCl-Tl и $(\text{Zn,Cd})\text{S-Ag}$. Сделана попытка определить влияние всестороннего сжатия на яркость фосфора KJ-Sn в области температурного тушения.

Влияние давления на энергетические уровни частицы активатора истолковывается с помощью метода потенциальных кривых в конфигурационных координатах, с использованием термодинамического приближения, впервые примененного Вильямсом. Наблюдаемые под действием давления сдвиги спектров излучения щелочно-галогидных кристаллофосфоров, активированных оловом, сравниваются со сдвигами спектральных характеристик в гомологических рядах соответствующих фосфоров. Из сравнения следует, что замена одних частиц другими в гомологических рядах оснований фосфоров и связанное с этим изменение постоянной решетки в этих рядах оснований действуют на спектральные характеристики включенного в основание активатора (Sn) в противоположных направлениях.

З. И. Клабукова

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СПЕКТРАХ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОФОРОВ

1. При интенсивном возбуждении электронным лучом спектры $(\text{Zn, Cd})\text{S}$ и $(\text{Zn, Cd})\text{S-Ag}$ -люминофоров представляют собой полосы с одним максимумом.

2. При введении серебра положение максимума плавно смещается в сторону коротких волн. Наибольшее смещение имеет

место при содержании серебра $1 \cdot 10^{-4}$ г на 1 г основания независимо от содержания CdS.

3. При дальнейшем увеличении содержания серебра максимум в спектре смещается в сторону длинных волн.

4. Величина смещения максимума при введении серебра в количествах до $1 \cdot 10^{-4}$ г на 1 г основания резко меняется при переходе от 0-10% CdS к 20% CdS и более.

Это указывает на то, что с полосой серебра в обоих случаях конкурируют различные полосы, в первом случае — только цинка, во втором — цинка и кадмия.

5. Эффект смещения спектра в длинноволновую область при увеличении концентрации серебра сверх $1 \cdot 10^{-4}$ г на 1 г основания обуславливается, с одной стороны, распадом гомогенного люминофора на сопряженные взаимнонасыщенные сульфидные фазы и образованием вследствие этого Zn-центров; с другой стороны — явлением самопоглощения люминесценции, экспериментально ощутимым в люминофорах с содержанием серебра, превышающим оптимальную его концентрацию.

6. Исследование спектров (Zn, Cd)S-Ag-люминофоров позволяет выявить как взаимоотношения активаторов в гомогенной среде, так и влияние фазовых превращений в основном веществе.

Ф. Д. Клемент

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СУБЛИМАТ-ФОСФОРОВ И МЕТОДАХ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

В докладе подводятся итоги работы руководимой автором лаборатории над сублимат-фосфорами, приводятся некоторые новые данные как о методах изготовления, так и о свойствах сублимат-фосфоров и дается общая характеристика этого класса кристаллофосфоров.

Доклад содержит:

1. Историческую справку о развитии работ по сублимат-фосфорам.

2. Характеристику структурно-технических особенностей сублимат-фосфоров (ничтожная толщина слоев, высокая разрешающая способность, очень малое рассеяние) и связанных с ними технических применений (определение коэффициентов и спектров поглощения, получение многослойных и многоцветных экранов, регулировка кристаллической структуры).

3. Характеристику значения методики сублимации для изучения процессов возникновения и совершенствования методов изготовления кристаллофосфоров вообще (в результате установления

связи между температурными условиями возникновения и кристаллохимическими параметрами компонентов фосфора и детальное рассмотрение диффузионного механизма возникновения фосфоров).

4. Изложение фактов влияния газовой среды на процессы возникновения сублимат-фосфоров и попытку интерпретации механизма этого влияния.

Ф. Д. Клемент, Р. И. Гиндина

О ПРИРОДЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗДРОБЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

В работе поставлена задача выяснить природу тушащего действия механического раздробления на свечение некоторых кристаллофосфоров. Высказано предположение, что в тех случаях, когда кристаллофосфор представляет собою пересыщенный твердый раствор активатора в основании, раздробление вызывает распад твердого раствора. Выпадение избыточного активатора ведет к уменьшению действующей концентрации активатора и к неактивному поглощению возбуждающей радиации (а в некоторых случаях и части излучаемого света) в выпавшем активаторе.

Предположение проверено экспериментально на 4-х фосфорах: $KCl-AgCl$; $NaCl-TiCl$; $KCl-TiCl$ и $NaCl-AgCl$. Первые два представляют собой плохо смешивающиеся системы из мало изоморфных компонентов, вторые два — хорошо смешивающиеся. Во всех этих фосфорах имеются ультрафиолетовые и видимые полосы, соотношение интенсивностей которых зависит от концентрации активатора.

Промером изменения соотношения интенсивностей показано, что в результате раздробления в фосфорах с низким пределом смешиваемости основания и активатора концентрация активатора резко уменьшается, в фосфорах с хорошей смешиваемостью — не меняется.

Результат проверен путем «отжига» соответствующих фосфоров (медленный прогрев при невысокой температуре, также ведущий к распаду пересыщенного раствора и к падению яркости). Раздробление такого отожженного фосфора вызывает лишь небольшое добавочное падение яркости.

Вместе с тем показано, что при низких концентрациях активатора, когда поглощение в полосе активатора возбуждающей радиации очень слабо, раздробление ведет к уменьшению яркости

и без выпадения активатора — повидимому, за счет усиления рассеяния в более дисперсном порошке.

Распад пересыщенных твердых растворов при раздроблении рассматривается термодинамически, а также с точки зрения процессов диффузии в твердой фазе.

Б. Г. Кноблок, Е. Б. Лигин

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТЯЩИХСЯ КРАСОК В ТЕАТРЕ

Б. Т. Коломиец

АКТИВИРОВАНИЕ И ГАШЕНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

1. Люминесценция и фотопроводимость порошкообразного сульфида кадмия.
2. Влияние примеси меди, серебра и других металлов на величину и спектральное распределение внутреннего фотоэффекта.
3. Исследование проводимости сульфида кадмия с примесью меди и вытекающие из него соображения о положении данных активаторов в решетке.
4. Гашение фотопроводимости ядами-активаторами.

Г. Комовский, В. Никольский, О. Ложникова

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ

1. В последнее время изучение термолюминесценции минералов выдвигается, как новое средство научного исследования минералов в связи с их генезисом и относительным возрастом.
2. Сущность явлений термолюминесценции минералов с точки зрения зонной теории кристаллов.
3. Исследование т. л. стало возможным благодаря применению фотоэлектронных умножителей, приборов крайне чувствительных к слабым световым излучениям.
4. Применение рентгеновского излучения для усиления эффекта термолюминесценции.
5. Термолюминесценция, как средство определения относительного возраста горных пород и минералов. Стратиграфия.
6. Возможное дальнейшее применение термолюминесценции минералов.

РАДИУСЫ ИОНОВ АКТИВАТОРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОСЛЕДНИХ В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ

1. В литературе за последнее десятилетие описано значительное число новых силикатных, фосфатных, фторосодержащих и иных кристаллофосфоров, указаны условия их синтеза и в частности применяемые концентрации активаторов. Все эти фосфоры относятся к тому типу кристаллофосфоров, у которых связанная с их люминесцентными свойствами дефектность структуры обусловлена частичным замещением узлов кристаллической решетки инородными ионами, а не только энергетически смещенным, неравновесным состоянием электронов.

2. Для фосфоров указанного типа сопоставлены соотношения радиусов ионов активаторов и замещаемых ими катионов решетки с числом ячеек кристаллической решетки фосфора, приходящихся на один ион активатора. Показана тесная связь между этими величинами.

3. Под этим углом зрения и с учетом зарядов активаторов и катионов фосфоров обсуждается исключительная распространенность активатора Mn.

Т. В. Коровкина

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭКРАНОВ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

1. При термической обработке, которой подвергаются экраны в процессе изготовления электроннолучевых приемных трубок, происходит изменение цвета свечения и яркости отдельных люминофоров, что неизбежно влечет за собой изменение спектральной характеристики и цветовых координат экрана трубки.

2. Работа проводилась с люминофорами ZnS-0,01Ag , $65\text{ZnS-35CdS-0,01Ag}$ и $25\text{ZnS-75CdS-0,01Ag}$.

Для исследования люминофоры наносились осаждением из водной суспензии на стеклянную подложку и подвергались термической обработке, принятой при изготовлении приемных трубок:

а) прогрев на воздухе $t = 350^\circ\text{C}$ 3 часа;

б) прогрев в вакууме $t = 400^\circ\text{C}$ 4 часа.

3. В процессе термической обработки спектры излучения люминофоров — $(\text{Zn} \cdot \text{Cd})\text{S-Ag}$ смещаются в коротковолновую область по сравнению со спектрами непрогретых образцов.

Спектр излучения люминофора ZnS-Ag изменяется в процессе термической обработки.

4. Яркость экранов из указанных люминофоров также претерпевает некоторые изменения в процессе термической обработки. Прогрев в вакууме этих люминофоров вызывает падение яркости, что можно объяснить уменьшением числа центров люминесценции.

5. Установлено, что изменение спектров люминофоров $(\text{Zn} \cdot \text{Cd})\text{S-Ag}$ наступает резко при $t = 300^\circ\text{C}$. При меньших температурах прогрева этого изменения не наблюдается. Это явление наблюдалось и для экранчиков и для порошков люминофоров.

6. Термическая стойкость зависит от концентрации активатора (Ag). У образцов, не содержащих серебра, спектр излучения не меняется после термической обработки. Следовательно, можно предполагать, что прогрев люминофоров на воздухе и в вакууме приводит к перераспределению интенсивности полос излучения активаторов (Zn, Ag и, возможно, Cd), которое ведет к изменению спектра суммарной полосы излучения.

7. Данные экспериментов показали, что изменение спектров и яркости, вызванное термической обработкой, обратимо, т. е. почти все разрушенные центры свечения при вторичной прокалке (в условиях изготовления люминофоров) восстанавливаются, а форма кривой излучения становится первоначальной.

В. Л. Левшин, Н. С. Бородин, Г. П. Неронова

О СВЕЧЕНИИ НАХОДЯЩИХСЯ ПОД ВОЗБУЖДЕНИЕМ ZnS-Mn -ФОСФОРОВ

Получены и исследованы кривые изменения свечения марганца и цинка в ZnS-Mn -фосфорах в зависимости от интенсивности возбуждения при возбуждении светом различной длины волны.

Изучено изменение яркости свечения в зависимости от температуры находящихся под возбуждением ZnS-Mn -фосфоров. Исследование проводилось для фосфоров с концентрацией марганца от 10^{-5} г/г до $3 \cdot 10^{-2}$ г/г при различных интенсивностях и длинах волн возбуждающего света.

Обсуждены причины, вызывающие нарастание яркости свечения марганца при повышении температуры, указана возможная кинетика развития свечения марганца и цинка и установлено количественное соотношение между увеличением интенсивности свечения марганца и уменьшением интенсивности свечения цинка.

В. Л. Левшин, Е. И. Панасюк, Л. А. Пахомычева

СВЕТОСОСТАВЫ ПОСТОЯННОГО ДЕЙСТВИЯ С ИСКУССТВЕННО-РАДИОАКТИВНЫМИ β -ИЗОТОПАМИ

Применявшиеся до последнего времени зеленые светосоставы постоянного действия (СПД) с α -излучателями не удовлетворяют требованиям практики. Под действием α -частиц ZnS-Cu -фосфор разрушается и тем быстрее, чем больше введено α -препарата, вследствие чего с α -излучателями принципиально невозможно получать яркие, стабильные СПД, а также СПД другого цвета свечения.

Наличие искусственно-радиоактивных изотопов позволило применить β -изотопы для получения СПД.

Проведенными исследованиями установлено, что β -излучение не разрушает ZnS-Cu -фосфора: уменьшение яркости свечения СПД со временем практически определяется только процессом радиоактивного распада. Это дало возможность получить яркие и стабильные СПД и СПД с различным цветом свечения.

Для получения СПД рекомендуется изотоп стронций-90.

Получены СПД зеленого цвета свечения с яркостями от 0,2 до 1,0 асб (при толщине слоя в 1 мм), а также СПД желтого, красного и «белого» цвета свечения.

В. Л. Левшин, Б. Д. Рыжиков

ОБ ОБРАЗОВАНИИ УРОВНЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ZnS-Mn -ФОСФОРОВ

Методом кривых термического высвечивания были исследованы уровни локализации ZnS-Mn -фосфоров в разных условиях возбуждения и при различных концентрациях. Обнаружено, что введение в фосфор первых порций активатора марганца до 10^{-4} г/г вызывает уменьшение поглощения кристаллов в видимой части спектра. Этот эффект объясняется авторами заполнением первыми порциями ионов марганца дефектных мест решетки кристалла, вследствие чего поле решетки приходит в более регулярное состояние.

Исследование кривых термического высвечивания показало, что введение марганца создает новые уровни локализации, уничтожая старые. Величина предельных световых сумм, запасаемых на разных уровнях локализации, сложным образом зависит от концентрации вводимого активатора. Эта зависимость объяс-

няется тем, что наряду с замещением марганцем ионов цинка, марганец располагается в дефектных местах решетки.

Изучено взаимодействие между центрами голубого свечения цинка и оранжевого свечения марганца в функции концентрации вводимого марганца и длины волны возбуждающего света. Общее поведение марганцевых фосфоров показывает, что кроме трех систем уровней локализации, соответствующих трем максимумам на кривых термического высвечивания, марганцем образуется еще глубокая система уровней локализации, не обнаруживаемая термическим высвечиванием.

В. Л. Левшин, В. Ф. Туницкая

ПРИРОДА УРОВНЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ИХ ЗАПОЛНЕНИЕ В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Возможность аккумулировать световую сумму и длительно сохранять ее связана у фосфоров с наличием уровней локализации, находящихся на различном энергетическом расстоянии от полосы проводимости. Поэтому для выяснения факторов, влияющих на аккумуляционную способность фосфора, весьма существенно исследовать условия образования уровней и условия их заполнения.

Для решения задачи применялся метод термического высвечивания фосфоров.

1. Предварительно были исследованы некоторые факторы, влияющие на форму кривой термического высвечивания (скорость нагревания, степень заполненности уровней, изменение спектра послесвечения и необратимое изменение системы уровней захвата при нагревании).

2. Были исследованы фосфоры ZnS , $ZnS-Cu$, $ZnS-Co$, $ZnS-Cu$, Co с разным содержанием активаторов, прокаливавшиеся с плавнем (хлоридом) и без плавня в атмосферах сероводорода, азота и на воздухе. Путем последовательного усложнения состава фосфоров была установлена связь максимумов кривой термического высвечивания с отдельными элементами фосфора. Установлено, что введение каждого инградiente, образующего новую группу уровней, всегда уменьшает световую сумму, высвечивающуюся с прежних уровней.

3. Из условий, влияющих на заполнение уровней, изучены длительность возбуждения, длина волны возбуждающего света, облучение тушащим светом и выдерживание возбужденного фосфора в темноте при разных температурах.

КРИСТАЛЛОФОСФОР ЛИТИЙ-МАГНИЙ-ВОЛЬФРАМАТ С АКТИВАТОРОМ МАРГАНЦЕМ

1. Для исследования процесса образования указанного кристаллофосфора применен метод термического анализа. Полученные данные сопоставлены с результатами сравнения дебаеграмм, снятых для различных образцов.

2. Показано, что роль добавляемого карбоната лития двояка: с одной стороны, литий участвует в построении образующейся кристаллической решетки, с другой — присутствует в кристаллофосфоре в виде легкоплавкой вольфрамовой соли, наличие которой необходимо для образования кристаллофосфора.

3. Показано, что при введении марганца в виде легкоплавкого хлорида необходимое количество избыточного вольфрамата лития меньше, чем в случае активирования сульфатом марганца. Соответственно оптимальный состав шихты в обоих случаях различен.

4. Выяснены отдельные этапы образования кристаллофосфора. Показано, что сначала образуется двойное соединение из карбонатов лития и магния, и оно облегчает взаимодействие компонентов шихты.

5. Установлена зависимость оптимальной концентрации активатора марганца от того, в виде какой соли он вводится и какова температура прокалики фосфора.

6. Исследованы причины, обуславливающие зависимость яркости свечения образующихся люминофоров от скорости их охлаждения.

7. Вспышка, наблюдаемая при охлаждении фосфоров после прокалики, исследовалась путем одновременного снятия кривых охлаждения. Показано, что вспышка обуславливается кристаллизацией из переохлажденного состояния вольфрамата лития, всегда содержащегося в фосфоре.

П. С. Литвинова

ПОГЛОЩЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ ФОСФОРОВ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГАШЕНИЯ

1. В первой серии опытов фотографической методикой исследовалась зависимость рассеяния сульфидных фосфоров от температуры при возбуждении через увиолевое стекло лампой ПРК-4 для фосфоров: ZnS-Zn ; $\text{ZnS-Cu } 10^{-4} \text{ г/г}$; $\text{ZnS-Mn } 10^{-2} \text{ г/г}$; $\text{ZnS-Cu } 10^{-4} \text{ г/г}$, $\text{Fe } 10^{-4} \text{ г/г}$; $\text{ZnS-Cu } 10^{-4} \text{ г/г}$, $\text{Co } 10^{-5} \text{ г/г}$.

2. Полученные кривые были сопоставлены с кривыми температурного гашения этих же самых фосфоров, промеренные нами или другими исследователями в аналогичных условиях возбуждения. Оказалось, что поглощение оставалось постоянным в области разгорания свечения и начинало расти при температурах, соответствующих плато и спаду свечения в области температурного гашения.

3. Во второй серии опытов в тех же самых экспериментальных условиях исследовалась зависимость поглощения сульфидных фосфоров от концентрации активатора при температурах, лежащих вблизи и в области температурного гашения. Концентрация Cu в ZnS-Cu-фосфорах менялась от 10^{-7} до 10^{-3} г/г; концентрация Mn — от 10^{-5} до $5 \cdot 10^{-2}$ г/г; концентрация Fe — от $5 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-4} г/г; концентрация Co — от 10^{-7} до 10^{-6} г/г. Оказалось, что при увеличении концентрации активатора в общем случае наблюдается рост поглощения. Отступления имеют место для малых концентраций активатора в ZnS-Cu и ZnS-Mn-фосфорах.

4. Проведенное исследование позволяло также ориентировочно судить о ходе поглощения вблизи и в области температурного гашения. Оказалось, что закономерность, обнаруженная для фосфоров с оптимальной концентрацией активатора, подтверждается в широком интервале изменения концентраций активатора. Поглощение остается почти постоянным при низких температурах и растет в области температурного гашения.

5. Для выяснения соотношения между собственным поглощением решетки фосфора и поглощением в области гашения ход поглощения и температурного гашения исследовался для двух образцов фосфора с оптимальной концентрацией активатора при возбуждении длинами волн 3650 и 4097, 4352 Å. Оказалось, что характер связи между поглощением и излучением не изменился при возбуждении в более длинноволновой области. Это указывает, что рост поглощения при температурном гашении определяется особенностями самого процесса гашения и связан с температурным поведением уровней неоднородностей в фосфоре.

Ч. Б. Лушик

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ

А. Рассматриваются новые методы исследования релаксационных процессов и центров захвата в кристаллофосфорах.

1. Метод термического обесцвечивания, заключающийся в измерении зависимости коэффициента поглощения (диффузного

отражения) центров захвата χ или величины — dx/dt от температуры при нагреве возбужденного фосфора с постоянной скоростью β .

2. Метод термооптического высвечивания, сводящийся к периодическому измерению яркости оптической вспышки или яркости свечения центров захвата при нагреве возбужденного фосфора с $\beta = \text{const}$.

3. Вариант метода Булла и Мэзона, сводящийся к измерению оптических световых сумм, аккумулированных фосфором, после возбуждения и нагрева с постоянной скоростью до разных температур.

4. Метод, основанный на измерении зависимости «отрицательного возбужденного поглощения» (уменьшения поглощения после возбуждения) от температуры при нагреве фосфора с $\beta = \text{const}$.

Рассматривается теория предлагаемых методов (а также метода термического высвечивания).

Б. Иллюстрируются некоторые применения указанных методов для решения различных задач.

1. Для установления связи между полосами возбужденного поглощения (стимуляции оптической вспышки) и пиками термического высвечивания,

2. Для определения энергий тепловой ионизации центров захвата в основном и возбужденном состояниях.

3. Для определения вероятности повторных захватов, степени заполнения уровней захвата электронами и отношения эффективных сечений рекомбинации и захвата.

4. Для исследования релаксационных процессов в области температурного тушения и определения температурной зависимости квантового выхода фосфоресценции.

5. Для изучения конкретного механизма рекомбинационной люминесценции.

В. Рассматриваются методы прямого исследования распределения электронов и дырок по уровням захвата во время релаксационного процесса.

1. Метод, основанный на «мгновенном» фотографировании полного спектра возбужденного поглощения фосфора на разных стадиях релаксационного процесса.

2. Метод термического обесцвечивания в импульсном режиме. (Возбужденный кристалл нагревается с $\beta = \text{const}$ до температуры T_1 и «мгновенно» охлаждается до T_0 . При T_0 выполняются измерения спектра возбужденного поглощения, затем кристалл «мгновенно» нагревается до T_1 и далее с $\beta = \text{const}$ до T_2 . После этого следует быстрое охлаждение до T_0 и т. д.).

3. Метод термооптического высвечивания в импульсном ре-

жиме. (В этом случае при T_0 измеряется спектр возбуждения оптической вспышки).

В экспериментальной разработке рассматриваемых методов принимали участие Ф. Н. Заитов, К. К. Ребане и Л. А. Тейсс.

Ч. Б. Лущик, Ф. Н. Заитов, В. Я. Карк, Л. А. Тейсс, И. В. ЯЭК

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА И КИНЕТИКИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ

I. Путем комплексного исследования возбужденного поглощения, термического высвечивания, термического обесцвечивания и термооптического высвечивания изучен ряд центров захвата в фосфорах на основе NaCl и KCl.

1) Центры захвата основного вещества.

Рассмотрена роль F , F' , N и др. центров в термовысвечивании щелочно-галогидных фосфоров и определены энергии их тепловой ионизации. Изучено влияние пластической деформации на центры захвата основного вещества.

2) Примесные центры захвата.

Исследовано влияние примесных ионов Ca^{++} , Sr^{++} , Cd^{++} на термическое высвечивание и термическое обесцвечивание щелочно-галогидных фосфоров. Рассмотрена роль Z -центров в рекомбинационной люминесценции. Изучено влияние температурной обработки и пластической деформации на примесные центры захвата.

3) Активаторные центры захвата.

Исследовано влияние ряда активаторов (Ag^+ , Cu^+ , Tl^+ , Pb^{++} , Mn^{++}) на спектр возбужденного поглощения, термовысвечивание и термообесцвечивание фосфоров на основе NaCl и KCl. Определен «знак» активаторных центров захвата и рассмотрены их возможные модели. Изучено влияние двухвалентных ионов (Ca^{++} , Cd^{++}) на активаторные центры захвата.

На основе полученного экспериментального материала намечены некоторые пути сознательного регулирования числа центров захвата в кристаллофосфорах.

Показано, что кристаллофосфор *a priori* нельзя рассматривать, как систему с заранее заданным и неизменным спектром уровней захвата. В некоторых случаях при возбуждении, а также в процессе перехода фосфора в невозбужденное состояние, может меняться не только распределение электронов и дырок по уровням захвата, но и сам спектр локальных уровней.

II. Исследованы некоторые вопросы кинетики рекомбинационной люминесценции в щелочно-галогидных кристаллофосфорах.

1) Определена относительная вероятность повторных локализаций электронов на уровнях захвата при разном числе запасенных электронов и разных температурах. Оценено отношение эффективных сечений рекомбинации и захвата.

2) Выполнена экспериментальная оценка степени заполнения электронами некоторых уровней захвата при длительной рентгенизации щелочно-галогидных фосфоров. В некоторых случаях заполнение достигало 20—50 %.

3) Проведено сравнение элементарного закона релаксации с теоретическим.

4) Прямыми методами показано, что распределение электронов и дырок по уровням захвата в процессе релаксации резко изменяется. Этим обусловлена общеизвестная сложность законов затухания в реальных фосфорах. Закон затухания в большинстве случаев является не элементарным, а интегральным.

Г. В. Максимова

О ПРИЧИНАХ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАДМИЯ

Для исследования люминофоров на основе сульфата кадмия был применен метод термического анализа.

На кривых нагревания сульфата кадмия было обнаружено несколько эндотермических эффектов. На основании их обратимости сделан вывод о существовании у сульфата кадмия энантиотропных полиморфных превращений.

Получены три модификации люминофоров $\text{CdSO}_4\text{-Mn}$: α -модификация, возникающая при температуре выше 730° , с розовым свечением и послесвечением, β -модификация с желто-зеленым свечением и послесвечением, возникающая в интервале температур $480^\circ\text{—}730^\circ$, γ -модификация со слабым беловатым свечением, возникающая после выделения воды.

Обратимость эффектов затрудняет получение люминофоров определенной структуры, так как в процессе охлаждения одни модификации переходят в другие. Характерно, что эффекты, соответствующие полиморфным превращениям, двойные, и, кроме того, наблюдается некоторое различие термограммы разных препаратов сульфата кадмия.

С помощью иммерсионного анализа показано, что γ -модификация сульфата кадмия неоднородна и представлена двумя разновидностями, различающимися по показателям преломления.

Люминофоры, полученные прокалкой при высокой температуре (α и β -модификации), находятся при комнатной температуре в

метастабильном состоянии с избытком внутренней энергии. Экзотермические эффекты на кривых нагревания готовых люминофоров отражают постепенные изменения, претерпеваемые люминофором: α -модификация превращается последовательно в β и γ , β -модификация в γ . Эти данные делают понятными природу особенностей люминофоров на основе сульфата кадмия: невоспроизводимости повторных измерений их люминесцентных характеристик (затухания, термического высвечивания), потемнения люминофоров, активированных марганцем, неустойчивости при бомбардировке электронами.

А. Ф. Малышева

О СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ СУБЛИМАТ-ФОСФОРОВ

Полученные сублимацией тонкие слои являются удобным объектом для исследования спектральных характеристик как фосфоров, так и чистых несветящихся веществ. Сравнение спектра поглощения фосфора со спектром поглощения чистого основания и чистого активатора позволяет проследить за влиянием поля кристаллической решетки основания на энергетические уровни активатора и за влиянием внедрения активатора на спектры поглощения основания.

В данной работе проведено исследование спектральных характеристик (спектров излучения, поглощения и возбуждения) сублимат-фосфоров CsHal-Tl . Прослежено за влиянием концентрации активатора на спектры и за поведением их при изменении аниона активатора и основания. Проводится сопоставление со спектральными характеристиками монокристаллических фосфоров CsHal-Tl .

А. А. Маненков, А. М. Прохоров, З. А. Трапезникова, М. В. Фок

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ АКТИВАТОРА В ФОСФОРАХ

1. Метод парамагнитного резонанса состоит в наблюдении поглощения энергии высокочастотного поля фосфором, помещенным в постоянное магнитное поле. Этот метод позволяет обнаружить присутствие в фосфорах незначительного количества парамагнитных атомов или ионов.

2. Были исследованы фосфоры SrS-Eu,Sm , SrS-Gd,Sm и SrS-Tb,Sm . Обнаружено, что Eu входит в решетку SrS в двухвалентном состоянии, а Gd — в трехвалентном. Линий поглощения Tb^{3+} и Sm^{3+} не обнаружено при комнатной температуре. Этого и следовало ожидать, потому что спектр трехвалентного иона Tb^{3+} и Sm^{3+} сильно размыт.

3. Метод парамагнитного резонанса может быть применен для решения вопроса, происходит ли ионизация активатора во время возбуждения фосфора.

Л. Я. Марковский, Р. А. Штрихман

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ БОРОФОСФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Фосфат бора (BPO_4) представляет собой химически стойкое и относительно тугоплавкое индивидуальное соединение с установленной кристаллической структурой типа кристобалита. В настоящей работе была поставлена задача исследования люминесцентных свойств фосфатов бора и его возможных солей, учитывая, что BPO_4 можно рассматривать как кислотный ангидрид ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$).

В литературе имеются лишь упоминания относительно люминофоров на основе фосфата бора (работы Крегера — 1948 г. и Ротшильда — 1954 г.).

2. В данной работе были проведены опыты по активации BPO_4 марганцем, титаном, церием, неодимом. При этом была установлена лишь слабая люминесценция под фотовозбуждением в случае активации марганцем.

3. Активация BPO_4 таллием исследовалась при различных концентрациях Tl и при разных температурах прокаливания.

Установлено, что оптимальная температура прокаливания составляет 700° , а оптимальная концентрация Tl — 3,5%. При этом получается люминофор с максимумом излучения в области 410 мμ. Одновременно установлено, что при взаимодействии с солями Tl фаза BPO_4 исчезает и образуется новая фаза, вероятно, Tl_2BPO_5 .

4. Исследованы продукты взаимодействия BPO_4 с окислами Zn, Be, Cd, Ca и Mg, а также их люминесцентные свойства при активации марганцем. Показано, что окислы перечисленных металлов разрушают BPO_4 , давая, как правило, различные (в зависимости от условий прокалики) фосфаты. Однако, за немногими исключениями, люминесцентные характеристики активированных марганцем люминофоров, полученных из BPO_4 и окислов метал-

лов, существенно отличаются от люминесцентных характеристик фосфатов, приготовленных при аналогичных условиях.

5. Для объяснения специфических свойств люминофоров, полученных на основе ВРО_4 , изучались фосфаты тех же металлов, активированные марганцем. Установлено особое влияние добавок $\text{В}_2\text{О}_3$ на люминесцентные свойства фосфатов, в частности для фосфатов Be , Cd , Zn .

6. Более подробное изучение фосфата кадмия, активированного марганцем, с различными концентрациями $\text{В}_2\text{О}_3$ позволило установить специфическое действие $\text{В}_2\text{О}_3$, выражающееся в значительном повышении выхода люминесценции за счет увеличения поглощения в области 254 мк.

7. Люминофор $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mn}$ с добавкой $\text{В}_2\text{О}_3$ может представить практический интерес, т. к. возбуждается в области 254 мк и по выходу люминесценции приближается к существующим образцам галофосфатов кальция.

3. Л. Моргенштерн

СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА И АБСОЛЮТНЫЙ ВЫХОД ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ ИОДИДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ Tl.

1. Щелочные иодиды, активированные Tl, дают высокий выход свечения при возбуждении γ -лучами, вследствие чего и применяются как счетчики сцинтилляций. Имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что существует передача энергии возбуждения от основной решетки к активатору. Для выяснения механизма передачи представляют интерес исследования спектральной зависимости выхода свечения при фотовозбуждении, особенно в области поглощения основного вещества, а также получение данных об абсолютном выходе свечения этих фосфоров.

В настоящей работе измерена спектральная зависимость выхода свечения фосфоров KJ-Tl , NaJ-Tl , CsJ-Tl , разработан метод и проведены измерения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции некоторых щелочно-галоидных фосфоров.

2. Квантовый выход фотолюминесценции $\eta_{\text{кв}} = \frac{F}{E}$, где F и E — излученная и поглощенная энергии, выраженные в числе квантов. Для получения абсолютного значения $\eta_{\text{кв}}$ достаточно измерить F и E в одних и тех же относительных единицах. Измерения выхода производились в фотометрическом шаре (для учета полного светового потока) с использованием в качестве прием-

ника люминофора-преобразователя (люмогена светложелтого, имеющего постоянный квантовый выход в области 240—500 мμ) и фотоумножителя (ФЭУ-19). Абсолютный квантовый выход КJ-Tl при возбуждении в двух полосах поглощения активатора оказался практически одинаковым, $\eta_{\text{кв}} = 0,75—0,80$; для NaJ-Tl при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения активатора $\eta_{\text{кв}} = 0,61$,

в коротковолновой — 0,40. Выход для фосфора CsJ-Tl, определенный путем сравнения с КJ-Tl, при возбуждении в полосах поглощения активатора равен 0,84.

3. Относительное спектральное распределение квантового выхода люминесценции кристаллов измерялось по сравнению с люминофором, имеющим постоянный квантовый выход в измеряемой области (антрацен, салициловокислый натрий). Обнаружено постоянство выхода в пределах полос поглощения активатора, сдвиг кривой выхода относительно кривой поглощения в длинноволновую область спектра и резкое уменьшение выхода в области первого максимума поглощения основного вещества.

При переходе в более коротковолновую область снова начинается некоторый рост выхода.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что при поглощении света в первом максимуме собственного поглощения щелочно-галогидных кристаллов (который принято приписывать экситону) энергия от основной решетки к активатору передается с малой эффективностью.

3. Л. Моргенштерн, **И. П. Щукин**

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ CsJ-Tl

Обнаружено, что в кристаллах CsJ-Tl при освещении в области длинноволнового края поглощения активатора возникают дополнительные полосы поглощения, обуславливающие стабильную окраску кристалла. Аналогичная окраска появляется при воздействии рентгеновских или γ -лучей.

При возбуждении окрашенных кристаллов в области дополнительных полос поглощения возникает интенсивная красная люминесценция. При нагревании кристалла окраска исчезает, при этом наблюдается термолюминесценция с максимумами при 63 и 125°C.

Делается вывод о том, что центры окраски представляют собой образования, включающие два иона таллия, расположенные в соседних катионных узлах, захватившие электрон.

Б. М. Носенко, Л. С. Ревзин, В. Я. Ясколко

О ФОСФОРАХ НА ОСНОВЕ CaSO_4

Исследовались свойства фосфоров на основе CaSO_4 при электронном возбуждении, а также γ - и β -облучении. Особенно подробно изучалась термолюминесценция $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$.

Активация CaSO_4 металлами Co, Fe, Mg, Tl, Ag давала слабое зеленоватое с различными оттенками свечение, активация Pb — синее, Zn — голубовато-синее, Ni — оранжево-красное, Mn — яркое светлозеленое свечение. Таким образом фосфор дает возможность получить свечение в любом участке видимого спектра.

Известно очень мало кристаллофосфоров, способных запасать светосумму при катодовозбуждении. CaSO_4 со всеми активаторами обладает термолюминесценцией после электронного, γ -и β -возбуждения. Наибольшим запасанием обладает $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$. Найдены оптимальные концентрации активатора и режим прокали. Исследована зависимость запасаания светосуммы от энергии электронов и заряда на экран при катодовозбуждении. Фосфор испытан на сохранение светосуммы во времени при разных температурах.

Форма кривых термического высвечивания указывает на рекомбинационный характер свечения фосфора. Определена глубина уровней запасаания и проверены некоторые выводы теории термовысвечивания.

Фосфор $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$ использовался в качестве дозиметра*. Доза облучения определялась по максимуму яркости свечения экрана дозиметра при термовысвечивании с заданной скоростью нагрева. При использовании фотоумножителя с гальванометром при измерении яркости легко определяются дозы от 0,005 до сотен рентген при экране дозиметра площадью 1,5 см². Одним из преимуществ применения $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$ для этих целей является нечувствительность дозиметра к видимому свету.

В. М. Носенко, Н. А. Струков, М. Д. Ягудаев

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИОНАМИ

Исследованию люминесценции кристаллофосфоров при возбуждении ионами малых энергий (до 10—50 кэв) посвящено очень мало работ. Кроме прямого интереса, такое исследование имеет

* В. В. Антонов-Романовский и др. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. 1—5 июля 1955 г.

значение и как метод изучения процесса взаимодействия иона с веществом.

Исследовались фосфоры в основном Zn_2SiO_4 -Mn, а также ZnS -Ag, $CaSO_4$ -Mn, CuS , CdS -Cu и сублимат-фосфоры KJ-Tl, NaJ-Tl и $CdBr_2$, CdJ_2 , активированные Mn и Pb. Возбуждение производилось положительными ионами Li, Na, K, Rb, Cs энергией от 0,5 до 6 кэв.

Основным методом исследования было сравнение ионолюминесценции с катодолюминесценцией.

Результаты:

Спектральный состав свечения при ионолюминесценции не отличается от такового при электронном возбуждении.

Спектр свечения «свежего» фосфора и фосфора, подвергнутого длительному облучению ионным пучком, одинаков.

Яркость свечения пропорциональна плотности ионного тока и линейно зависит от энергии ионов.

Световой выход ионолюминесценции зависит от массы иона. Для виллемита он составляет 4% от выхода катодолюминесценции при возбуждении Li^+ и примерно 0,5% при возбуждении Cs^+ . Эта величина различна для разных фосфоров.

Ухудшение люминесценции (старение) фосфора определяется плотностью облучения. Скорость старения различна у разных фосфоров и не зависит от концентрации активатора. Наиболее подвержены старению цинксulfиды, наименее щелочно-галогидные сублимат-фосфоры.

Разработан метод определения глубины разрушаемого слоя и, следовательно, глубины проникновения иона в кристалл, основанный на изменении зависимости яркости свечения от энергии при электронном облучении свежего фосфора и фосфора, облученного ионами. Найдено, что глубина проникновения пропорциональна энергии иона и составляет в Zn_2SiO_4 -Mn для ионов Na^+ , K^+ , Cs^+ примерно $3 \frac{\text{\AA}}{\text{кэв}}$, для Li^+ $\sim 9 \frac{\text{\AA}}{\text{кэв}}$. По пробегу иона и световому выходу ионолюминесценции оценена плотность ионизации, производимая ионом в фосфоре. Нелюминесцирующий слой «свежего» фосфора оценен примерно в $2,5 \text{ \AA}$.

Метод позволяет оценить величину коэффициента γ катодного распыления фосфора (при энергии ионов 1,2 кэв $\gamma \sim 1,6 \frac{\text{молек.}}{\text{ион}}$ при облучении Na^+ и $\gamma \sim 3 \frac{\text{молек.}}{\text{ион}}$ при облучении Cs^+).

Предлагается схема процесса старения фосфора и механизма ионизации, производимой тяжелой частицей в твердом теле.

В. В. Нуварьева

ЗАТУХАНИЕ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ ZnS-Mn - И ZnS-Cu , Fe- ФОСФОРОВ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ТУШЕНИЯ

1. Работа посвящена исследованию затухания послесвечения двух цинксульфидных фосфоров, у которых в послесвечении принимают участие уровни локализации различной глубины.

2. Установлено, что законы затухания $\text{ZnS-Cu, Fe} 10^{-4}$ г/г и $\text{ZnS-Mn} 10^{-3}$ г/г фосфоров при длительном равновесном возбуждении на начальных стадиях вблизи и в области гашения слагаются, по крайней мере, из трех экспонент для первого фосфора и из двух — для второго.

На далеких стадиях затухание гиперболическое: $I = At^{-\alpha} (\alpha \leq 2)$.

При нагревании происходит увеличение скорости затухания, у обоих фосфоров растет наклон экспонент, а у ZnS-Cu , Fe увеличивается и степень α дробных гиперболических.

3. С уменьшением интенсивности возбуждающего света в том же температурном интервале в затухании уменьшается доля экспоненциального и увеличивается доля гиперболического высвечивания, скорость которого в свою очередь уменьшается.

4. Сделан вывод о том, что общий вид экспериментальных кривых затухания и их поведение при изменении температуры фосфора и интенсивности возбуждения хорошо согласуется с теоретическим законом затухания типа закона Адировича, развитым с учетом температурного гашения.

5. Сделано заключение, что экспоненты не являются следствием наличия темновой проводимости или процессов мономолекулярного гашения при бимолекулярной схеме свечения, что причиной экспонент является отсутствие повторных захватов электронов.

6. Экспоненты в затухании могут быть описаны зависимостью

$I = I_0 e^{-\rho t}$, где $\rho = \rho_0 e^{\frac{\epsilon}{kT}}$ — вероятность термического высвобождения электронов, захваченных на уровни локализации глубины ϵ . Это качественно подтверждается совпадением числа экспоненциальных процессов, из которых складывается затухание (оно определяется числом звеньев ломаной у кривых затухания в координатах $\lg I, t$) с числом пиков термовысвечивания, каждый из которых обусловлен электронами, освобождающимися с уровней захвата только одной глубины. Энергия активации ϵ , определенная из температурного хода постоянной времени экспонент затухания, с точностью до 30% совпадает с глубиной ϵ уровней захвата, определенной из эксперимента по термовысвечиванию.

7. Общепринято, что для любого цинксульфидного фосфора $\rho_0 = 10^{8 \pm 1} \text{ сек}^{-1}$; в большинстве случаев каждый фосфор характе-

ризуют единственным значением «частоты попыток выброса». Нами же для каждого сорта уровней захвата из эксперимента по затуханию послесвечения найдено свое значение p_0 . Возможное подтверждение истинности определенных значений p_0 найдено в частных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь для цинксulfидных фосфоров.

У. Х. Нымм, Л. Я. Уйбо

О КОНДЕНСАТОРНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАКА НОСИТЕЛЕЙ ФОТОТОКА В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ

1. На основе конденсаторного метода измерения фотопроводимости выработан метод, позволяющий определить знак световых носителей тока, основанный на использовании синхронного детектора и узкополосных усилителей.

2. Предложенным методом были определены знаки световых носителей тока ряда кристаллофосфоров: ZnS-Cu ; $\text{ZnS} \cdot \text{CdS-Cu}$; ZnS-Cu, Co ; ZnS-Cu, Ni ; ZnS-Cu, Fe .

Было найдено, что изучавшиеся фосфоры становятся в возбужденном состоянии фоточувствительными в ближней инфракрасной области, причем основными носителями тока являются дырки.

М. М. Орешкина

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЛЮМИНОФОРОВ

Основная производственная схема получения люминофоров. Сырье. Работы, проводимые по замене дорогостоящего сырья. Затруднения и намечаемая схема генерации сероводорода. Методы очистки сырья от примесей. Работы, проводимые в области изучения распределения примесей и очистки от них. Режим прокали, как фактор формирования люминофоров, и работы, проведенные заводом в этой области. Окончательная обработка люминофоров и выбор метода. Условия сушки люминофора. Перечень и краткая характеристика марок люминофоров, выпускаемых заводом, и основные задачи, стоящие в области совершенствования производства люминофоров.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА

1. Объектом исследования были фосфоры состава ZnS-Cu , Pb (с синим и зеленым излучением) и ZnS-Cu , Mn , Pb (с желто-оранжевым излучением), известные из литературы как наиболее эффективные электролюминофоры, применяемые для производства электролюминесцентных ламп.

2. Возбуждение синтезированных люминофоров переменными электрическими полями осуществлялось в специально разработанных конденсаторах с прозрачными электродами (слои полупроводниковой двуокиси олова на стекле или металлические сетки). В качестве диэлектрической среды, в которой распределялись люминесцирующие порошки, использовалась обычно смесь меламиноформальдегидной и алкидной резиновой смол, хотя были опробованы и другие диэлектрики. Различные конструкции конденсаторов будут демонстрироваться в докладе.

3. Электролюминофоры указанного состава имеют излучение, состоящее из полос, характерных для Zn , Cu и Mn . Свинец не создает собственной полосы излучения и мало изменяет соотношения интенсивностей полос основных активаторов. Введение свинца в шихту в концентрации до $9 \cdot 10^{-3}$ г/г способствует получению наиболее ярких электролюминофоров.

Оптимальные концентрации основных активаторов: для синей полосы — $3 \cdot 10^{-4}$ г/г Cu , для зеленой полосы — $2 \cdot 10^{-3}$ г/г Cu , для желто-оранжевой полосы — $5 \cdot 10^{-3}$ г/г Mn (при содержании $2 \cdot 10^{-3}$ г/г Cu). Синтезированные электролюминофоры возбуждаются также ультрафиолетовыми (3650А) и катодными лучами, причем излучение их в этих случаях мало отличается от излучения, возбуждаемого электрическим полем.

4. Применение различных плавней (ZnCl_2 , NaCl , MgCl_2 , BaCl_2 , NH_4Cl и их смеси), изменение температуры и атмосферы (N_2 , воздух, HCl) прокалки, изменение содержания окиси цинка в шихте и замена свинца на висмут, олово или сурьму дали возможность более детально разобраться в вопросе о роли больших концентраций меди, необходимых для получения ярких электролюминофоров. Оказалось возможным получать яркие электролюминофоры с нужным цветом излучения прокалкой шихты на воздухе.

Установлены оптимальные условия (в отношении состава шихты и условий ее прокалки) для получения электролюминофоров с насыщенным синим и зеленым излучением.

5. По технологии, принятой для электролюминофоров указанного выше состава, были синтезированы желтый электролюминофор состава $\text{ZnS}_{30} \cdot \text{ZnSe}_{70}\text{-Cu}$ ($3 \cdot 10^{-4}$ г/г), Pb ($8 \cdot 10^{-3}$ г/г) и красно-оранжевый состава $\text{ZnS}_{15} \cdot \text{ZnSe}_{85}\text{-Cu}$ ($3 \cdot 10^{-4}$ или $5 \cdot 10^{-4}$ г/г), Pb ($8 \cdot 10^{-3}$ г/г).

И. А. Парфианович

ОБ ЭФФЕКТАХ, НАБЛЮДАЕМЫХ ПРИ ПРЕРЫВИСТОМ ДЕЙСТВИИ ВЫСВЕЧИВАЮЩЕГО СВЕТА НА ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫЕ ФОСФОРЫ

При действии света из области F-полосы на щелочно-галогидные фосфоры, содержащие электроны на F-уровнях, наряду с распадом F-центров происходит высвечивание запасенной светосуммы. Яркость оптической вспышки при постоянной интенсивности высвечивающего света постепенно уменьшается. После прекращения действия высвечивающего света наблюдаются повторные фосфоресценции.

Обнаружено, что яркость вторичных фосфоресценций у фосфоров KBr-Ni и KCl-Tl в течение некоторого времени не только не уменьшается, но даже возрастает. Лишь после прохождения через максимум интенсивность свечения в дальнейшем непрерывно падает.

У фосфоров NaCl-Ni и KCl-Tl обнаружено нарастание интенсивности оптической вспышки при прерывном действии высвечивающего света. Эффект заключается в том, что яркость последующей вспышки в начальный момент оказывается больше яркости предыдущей вспышки в конце. Явление наблюдается при соответствующих температурных условиях — для осуществления его необходима энергия активации.

Обсужден вопрос о механизме этих явлений и рассмотрена их кинетика.

И. А. Парфианович

О СООТНОШЕНИИ ЭНЕРГИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРАХ

С целью получения наиболее точных данных о тепловых характеристиках электронных центров захвата проведено детальное исследование термовысвечивания NaCl-Ni -фосфоров с различными концентрациями активатора и ионных вакансий. Установ-

лено, что параметры кривых термического высвечивания изменяются с изменением концентрации активатора, а также зависят от температуры возбуждения фосфора.

Исследована при постоянной температуре зависимость интенсивности свечения от количества электронов, запасенных на уровнях захвата, и найдена величина, характеризующая порядок электронных процессов, имеющих место при термовысвечивании.

Опираясь на эти результаты, а также на данные, полученные при сопоставлении экспериментальных и теоретических кривых термовысвечивания, вычислены тепловые характеристики центров захвата в NaCl-Ni-фосфорах и неактивированных кристаллах NaCl . Получены уточненные данные о соотношении величин энергий оптической и термической ионизации центров захвата.

А. Я. Паэ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{TlBr}$ И $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{TlCl}$

1. Фосфоры NH_4Br и NH_4Cl , активированные таллием, светятся и при больших концентрациях активатора, превышающих концентрацию основания.

2. Активатор диффундирует в решетку основания уже при комнатной температуре, а повышение температуры лишь ускоряет процесс диффузии.

3. Прогрев растолченного препарата при температуре $+200^\circ\text{C}$ в течение 20 часов достаточен для полного смешения активатора и основания.

4. NH_4Br и NH_4Cl образуют соответственно с TlBr и TlCl при комнатной температуре непрерывный ряд смешанных кристаллов, в которых Tl^+ замещает NH_4^+ .

5. Замещение ионов легко подтверждается изменением интенсивности линий интерференции дебаеграммы с изменением концентрации таллия.

6. Стабильные при комнатной температуре смешанные кристаллы $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{TlBr}$ и $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{TlCl}$ распадаются при температуре выше точки полиморфного превращения.

Е. В. Першина, А. Н. Теренин

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МИКРОПОРИСТОГО СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННОГО СОЛЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Путем введения из водных и аммиачных растворов в микропористое боросиликатное стекло солей Zn , Cd , Pb с прокалкой на воздухе при 500°C получают фосфоры, обладающие при комнат-

ной температуре флуоресценцией и фосфоресценцией длительностью порядка минут. Откачка воздуха и удаление воды или, наоборот, выпуск воды никакого влияния на свечение не оказывают.

2. Активными являются соли: $Zn(CH_3COO)_2$, $ZnCO_3$, $ZnCl_2$, $Cd(CH_3COO)_2$, $CdCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$; неактивными: $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $TiNO_3$, $SnCl_4$, $MnCl_2$.

Природа аниона существенна.

3. Спектр свечения состоит во всех случаях из широкой полосы в видимой области спектра с главными максимумами около 460 мμ и 540 мμ с небольшими смещениями и изменениями относительной интенсивности в зависимости от соли.

4. В спектре затухания максимумы становятся менее широкими. Максимум 460 мμ возбуждается в пределах 310—313 мμ, а максимум 540 мμ возбуждается в области 360 мμ. Спектр свечения, наблюдаемый во время освещения, возбуждается во всем интервале 310—360 мμ.

5. При температуре $-180^\circ C$ флуоресценция и фосфоресценция резко усиливаются по интенсивности, и увеличивается длительность послесвечения.

6. Максимум 460 мμ приблизительно совпадает с люминесценцией, наблюдаемой на кремнеземе и стеклах, но с значительно меньшей интенсивностью при комнатной температуре и световом возбуждении.

Наблюдаемое свечение на микропористом стекле, активированном тяжелыми металлами, очевидно, обязано поверхностным центрам нарушенной структуры стекла.

И. К. Плявинь

КИНЕТИКА γ -СЦИНТИЛЛЯЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ ИОДИСТОГО НАТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ТАЛЛИЕМ

Путем однократного осциллографирования отдельных γ -сцинтилляций в кристаллах $NaJ-Tl$ показано, что они имеют очень быстрое нарастание ($\tau \leq 6 \cdot 10^{-8}$ сек) и более длительное затухание ($\tau \approx 3 \cdot 10^{-7}$ сек), т. е. кинетика γ -сцинтилляций аналогична кинетике сцинтилляций, наблюдавшейся Эби и Енчке при возбуждении дейтонами.

Затухание γ -сцинтилляций происходит в пределах ошибок по экспоненциальному закону, причем τ зависит от температуры, что согласуется с данными Бонаноми и Ресселя, полученными другим методом. Время τ затухания γ -сцинтилляций нельзя сопоставлять с вероятностью излучательного перехода ($^3P_1 \rightarrow ^1S_0$) в актива-

торе Tl. Это время характеризует, повидимому, уровни захвата электронов или дырок в NaJ-Tl. Зависимость $\ln \tau$ от обратной температуры дает в области температур от $+80^\circ\text{C}$ до -175°C две прямые, соответствующие энергиям активации 0,15 и 0,05 эв. При комнатной температуре затухание определяется уровнями 0,15 эв, при более низких температурах начинают играть роль более мелкие уровни.

При температуре -140°C — -175°C в начале сцинтилляции наблюдается короткая компонента с длительностью $\sim 10^{-7}$ сек.

Вероятность перехода, вычисленная по площади первой полосы поглощения Tl в NaJ (максимум $\sim 295 \text{ м}\mu$) из измерений поглощения в кристаллах с известной концентрацией таллия, дает $\tau \sim 4 \cdot 10^{-8}$ сек. Эта величина согласуется с временем нарастания сцинтилляций, что подтверждает предположение о том, что сцинтилляция включает двухступенчатый процесс, состоящий из безизлучательного перехода (освобождение с уровней захвата) и излучательного перехода в активаторе.

Н. Д. Потехина

К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

Рассматривается полуэмпирический метод расчета спектра люминесценции кристаллофосфоров, примененный Вильямсом к KCl-Tl-фосфору.

1. Выполнен расчет кристаллофосфора NaCl-Ag для основного и возбужденного состояния иона Ag^+ в кристалле. Получены полосы излучения и поглощения для переходов $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$, $^3\text{D}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ в ионе серебра.

2. Сравнение рассчитанных переходов с полосами излучения $250 \text{ м}\mu$ и поглощения $210 \text{ м}\mu$, приписываемых обычно иону серебра, показывает, что удовлетворительное согласие с опытом получается, если ответственным за эти полосы считать переход $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ в ионе серебра.

3. Полуэмпирический метод Вильямса может встретить ряд возражений, например, включение в энергию так называемой энергии кулоновского перекрывания, вычисление энергии отталкивания и интегралов перекрывания и др.

4. В настоящее время заканчивается более строгий квантово-механический расчет спектра фосфора NaCl-Ag.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНФРАКРАСНОЙ РАДИАЦИИ НА СВЕЧЕНИЕ ФОСФОРОВ ТИПА СУЛЬФИДА ЦИНКА

1. Несмотря на значительное количество работ, посвященных инфракрасному (и-к) тушению кристаллофосфоров, вопрос о механизме этого тушения до сих пор остается неразрешенным.

2. Из прежних исследований нужно сделать заключение, что и-к тушение связано с действием и-к света на определенные центры захвата. Нами при помощи метода термооптического высвечивания исследовались эти центры в некоторых фосфорах типа ZnS , чувствительных к и-к свету. Для отдельных полос и-к чувствительности фосфоров определялась энергия термической ионизации соответствующих центров захвата. Отношение оптической энергии ионизации к термической оказалось равным примерно 1,5. В ряде случаев энергия термической ионизации исследуемых центров соответствует температурам, лежащим в области сильного температурного тушения данного фосфора.

3. Для выяснения первого этапа действия и-к света при тушении нами исследовалась кинетика тушения и вспышки, а также явление повторного захвата при облучении фосфора и-к светом. Анализ этих данных и других фактов дает основание полагать, что первым результатом действия и-к света при тушении так же, как и при вспышке, является выбрасывание электронов из центров захвата в зону проводимости.

4. Сопоставление ранее выдвинутых гипотез о механизме и-к тушения кристаллофосфоров с экспериментальными данными (влияние температуры на и-к тушение и спектры свечения, влияние длины волны и интенсивности возбуждающего света на и-к тушение и др.) показало, что эти гипотезы не могут объяснить природу и-к тушения.

5. Из обнаруженного нами факта увеличения (или появления) нелинейности в зависимости интенсивности свечения от интенсивности возбуждения сделан вывод, что безизлучательные переходы совершаются вне центра свечения.

6. Учет полученных нами экспериментальных данных и сравнение процессов тушения с процессами вспышки в двухактивных фосфорах позволяет полагать, что безизлучательные переходы под действием и-к света происходят в центрах тушения, которые конкурируют с центрами свечения в процессе рекомбинации.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНЕСЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ НА ЭКРАНЫ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

1. Для нанесения различного типа люминесцентных экранов широко применяется метод седиментации, который заключается в осаждении равномерно распределенного в жидкой среде люминофора на стеклянную подложку. Качество покрытия — структура, однородность и прочность закрепления на стекле — определяется поверхностными явлениями при осаждении экрана.

2. Структура экрана зависит от агрегативной устойчивости люминофора в жидкой среде, используемой в процессе седиментации.

Гидрофобные сульфидные люминофоры, сильно флокулируя в чистой воде, показывают высокую агрегативную устойчивость и образуют тонкоструктурное покрытие при осаждении в разбавленных растворах некоторых электролитов, ионы которых, адсорбируясь на поверхности люминофора, способствуют пептизации последнего. Одним из наиболее эффективных электролитов является сернистый натрий, в котором роль пептизатора выполняет ион серы.

Покрытия тонкой структуры образуются также при осаждении в растворе силиката калия. Стабильность суспензии в этом случае обусловлена адсорбцией люминофором сильно гидратированных, отрицательно заряженных коллоидных частиц кремнекислоты.

3. Поверхность стекла в водных растворах заряжена отрицательно и гидратирована. Поэтому прилипание люминофора к стеклу затруднено. Оно тем хуже, чем выше агрегативная устойчивость суспензии люминофора.

4. Увеличение адгезии (схватывание экрана) идет во времени. В растворе сернистого натрия закрепление экрана до удаления жидкой фазы обусловлено окислением пептизатора и изменением pH раствора в результате поглощения углекислоты из воздуха. В растворе силиката калия схватывание обусловлено процессами полимеризации и образованием структур геля SiO_2 . Прочное и быстрое схватывание экрана достигается при применении небольших добавок к раствору силиката калия солей щелочно-земельных металлов.

5. Прочность сухого экрана зависит от условий полимеризации, которые определяются концентрацией силиката калия, его модулем, pH раствора, температурой, природой и концентрацией электролита — ускорителя полимеризации.

Независимо от способа нанесения адгезия экрана к стеклу тем больше, чем меньше размер зерен люминофора.

Для мелкозернистых люминофоров или люминофоров, допускающих тонкое измельчение, применение связующего вещества необязательно.

З. М. Свердлов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФТОРИСТОГО НАТРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО УРАНОМ

1. Сплавы фтористого натрия с ураном обладают характерными полосатыми спектрами люминесценции и размытыми спектрами поглощения.

2. Затухание люминесценции сплавов фтористого натрия с ураном происходит по сложному закону. В небольшом интервале времени затухание происходит по гиперболическому закону.

3. Спектр люминесценции сплавов фтористого натрия с ураном не остается постоянным на различных стадиях затухания свечения.

4. Интенсивность свечения сплавов фтористого натрия с ураном в широком интервале концентраций растет пропорционально содержанию урана (от $\sim 1 \cdot 10^{-5}\%$ до $1 \cdot 10^{-1}\%$). При дальнейшем повышении концентрации урана в сплаве фтористого натрия интенсивность свечения падает в связи с образованием соединений урана, обладающих поглощением в видимой области спектра.

5. Примеси легких металлов (K, Ca, Mg, Al, V и др.) мало влияют на интенсивность люминесценции сплавов фтористого натрия с ураном. Примеси тяжелых металлов (Fe, Cu, Mn и др.) сильно ослабляют интенсивность люминесценции.

6. Специфические свойства люминесценции сплавов фтористого натрия с ураном позволили разработать простой метод количественного определения содержания урана в минералах, рудах и водах и широко применить этот метод в геологической практике.

З. М. Свердлов

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

1. Аппаратура для исследования люминесценции, разработанная ВСЕГЕИ совместно с заводом «Геологоразведка», базируется на экспериментальных и теоретических работах академика С. И. Вавилова и его школы по изучению люминесценции жидких и твердых тел.

II. Разработаны и выпускаются промышленностью:

а) Приборы для качественного исследования люминесценции:

1. Люминесцентная аналитическая лампа — источник длинноволновых ультрафиолетовых лучей $\lambda = 366$ мμ. Применяется для качественных исследований люминесценции макроскопических и микроскопических объектов.

2. Люминесцентный минералоскоп — источник коротковолновых лучей $\lambda = 253,7$ мμ. Применяется для исследования люминесценции минералов.

3. Полевой люминоскоп для определения люминесцирующих минералов в полевых условиях.

б) Приборы для измерения интенсивности люминесценции под действием длинноволновых ультрафиолетовых лучей $\lambda = 366$ мμ.

1. Люминесцентный фотометр для количественного определения методом визуальной фотометрии содержания урана в сплавах фтористого натрия в лабораторных условиях.

2. Полевой люминесцентный фотометр для количественного определения методом визуальной фотометрии содержания урана в сплавах фтористого натрия в полевых условиях.

3. Люминесцентный колориметр для количественного определения методом визуальной фотометрии содержания люминесцирующих веществ в растворах.

4. Фотоэлектрический абсорбциометр для измерения методом объективной фотометрии поглощения и интенсивности люминесценции твердых и жидких веществ. Измерение производится с помощью фотоумножителя ФЭУ-19.

в) Прибор для исследования спектров люминесценции минералов:

1. Люминесцентный микроспектрометр для исследования спектров люминесценции микроскопических зерен минералов путем сравнения люминесценции испытуемых образцов с люминесценцией эталонов известного минералогического состава.

Все перечисленные приборы нашли себе применение в различных научных и промышленных организациях для исследования люминесценции как макроскопических, так и микроскопических объектов. Наиболее широко данные приборы применяются в геологии при качественных и количественных исследованиях минералов и руд.

О КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

Словом «кандолюминесценция» принято обозначать особенности свечения, проявляющиеся у ряда веществ при накаливании их в горячих пламенах или при нагревании теплопроводностью до температуры видимого каления. Так как считалось, что при этом имеет место избыток радиации над тепловым излучением черного тела, то особенности такого рода свечения и были отнесены к особому виду люминесценции, названному кандолюминесценцией. В шкале Никольса, где подробно исследовалось это явление наиболее распространенной гипотезой, объясняющей кандолюминесценцию, является гипотеза, которая по существу сводит кандолюминесценцию к хемилюминесценции, объясняя явление восстановительно-окислительными процессами, происходящими в пламени или под влиянием высокой температуры, причем пламя рассматривается как наиболее активный агент для возбуждения этого вида люминесценции.

Работами В. М. Кудрявцевой, Г. И. Синяпкиной и автора было показано, что для ряда кандолюминесцирующих веществ (ZnO , ZnS и TiO_2) особенности свечения, проявляющиеся как при нагревании теплопроводностью, так и при накаливании в пламенах, можно вполне объяснить на основании теоремы Кирхгофа особенностями температурного излучения этих веществ. Автору, кроме того, удалось показать, что восстановительно-окислительная гипотеза неприменима в данном случае, поскольку при окислительном процессе даже в его самом чистом виде (при сгорании, например, цинка в атмосфере кислорода) наблюдаемое свечение подчиняется закону Кирхгофа и, следовательно, обусловлено в основном температурным свечением образующихся в результате реакции твердых частиц окисла.

Все это наводило на мысль о том, что кандолюминесценции, как особого вида истинной люминесценции (в смысле определения Вавилова-Видемана), повидимому, не существует и что явление это связано лишь с особенностями чисто температурного излучения рассматриваемых веществ. Именно таких взглядов сравнительно недавно придерживался и сам автор (УФН, 47, вып. 4, 1952 г.).

Однако наличие других фактов, в том числе и собственных опытов автора, в частности с окисью эрбия заставляет прийти к выводу о возможности в ряде случаев истинной кандолюминесценции в полном соответствии с критерием Вавилова-Видемана.

Весьма интересным фактом является то, что кандолюминесци-

рующие вещества в подавляющем большинстве представляют собой кристаллофосфоры, способные одновременно к катодо- или фотолюминесценции. При этом иногда наблюдается довольно близкое сходство спектров кандолюминесценции и спектров фото- или катодолюминесценции тех же веществ.

Механизм возбуждения кристаллофосфора в процессе кандолюминесценции остается пока неясным. Возможно, что возбуждение люминесценции происходит за счет коротковолнового излучения тепловой радиации при высоких температурах, возможно возбуждение за счет ультрафиолета пламени (при кандолюминесценции в пламенах), но скорее всего, что в условиях кандолюминесценции (высокая температура) решающую роль играет сама кристаллическая решетка, за счет усиленных колебаний которой энергия путем миграции передается люминесцирующим центрам кристаллофосфора наряду с обычным температурным возбуждением атомов и молекул вещества, характерным для теплового излучения.

Мы считаем, что явление кандолюминесценции представляет определенный научный интерес, так как может пролить свет на некоторые общие вопросы люминесценции.

К. В. Таганцев, А. Н. Теренин

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ И КИСЛОРОДА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ОКСИ ЦИНКА

1. Кислород вплоть до давления 100 торов не оказывает тушащего действия на люминесценцию окиси цинка, отрегированную при 200° под вакуумом.

2. Впуск паров воды без кислорода не вызывает тушения вплоть до наступления капиллярной конденсации. В интервале от 1 до 10 торов адсорбция воды вызывает заметное возгорание люминесценции окиси цинка.

3. Сильное тушащее действие кислород и пары воды оказывают при совместном напуске. Величина тушения зависит от длительности освещения. При длительном освещении происходит обратимое возгорание потушенной люминесценции.

4. Газообразный кислород, подвергнутый действию разряда, оказывает сильное тушащее действие. Под непрерывным освещением происходит возгорание потушенной люминесценции.

5. Пары хинона малого давления также тушат люминесценцию окиси цинка.

6. Описанным явлениям дана интерпретация, основанная на представлении о захвате электрона электроотрицательными адсорбированными молекулами.

Н. А. Толстой, А. М. Ткачук, Н. Н. Ткачук, З. С. Мансурова

ВСПЫШЕЧНОЕ РАЗГОРАНИЕ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ФОСФОРОВ

1. Явление вспышечного разгорания длинноволновой полосы свечения цинксulfидных фосфоров наблюдается не только в ZnS-Mn , но также и в ZnS-Ni , ZnS-Co , а также в «чистом» ZnS . В последнем случае, повидимому, играют роль примеси железа. Вспышка может иметь яркость в 6,5 раз больше яркости стационарного свечения (ZnS-Ni).

2. Величина вспышки в разгорании зависит от времени перерыва t_0 в возбуждающем освещении. Имеется оптимальное время $t_{0 \text{ max}}$ («время созревания»), отвечающее максимальной вспышке. $t_{0 \text{ max}}$ зависит от состава фосфора и от температуры. При $t_0 \rightarrow \infty$ вспышка исчезает. Температурная зависимость $t_{0 \text{ max}}$ подчиняется закону $1/t_{0 \text{ max}} \sim e^{-U/kT}$.

3. Подсветка фосфора во время темнового перерыва резко влияет на величину последующей вспышки. Инфракрасная подсветка сокращает время созревания, оранжевая-зеленая подсветка уменьшает или ликвидирует способность к вспышке.

4. Величина вспышки при достаточно сильном предварительном возбуждении не зависит от силы последнего, но зависит от его длины волны. От силы повторного, вызывающего вспышку возбуждения величина вспышки зависит существенным образом.

5. Процесс созревания вспышки интерпретируется как процесс термического темнового переноса электронов с локальных «уровней питания» на локальные «уровни вспышки». Через достаточное время электроны термически покидают также и уровни вспышки. На основе этих представлений может быть выведен закон $1/t_{0 \text{ max}} \sim e^{-U/kT}$.

6. Исследования явления вспышечного разгорания обещают пролить свет на механизм фосфоресценции цинксulfидных фосфоров в целом, в частности, объяснить природу нелинейности стационарного свечения длинноволновой и коротковолновой полос.

Н. А. Толстой, А. М. Ткачук, Н. Н. Ткачук

УЛЬТРА-ТАУМЕТР

1. Поставленная С. И. Вавиловым на II Всесоюзном совещании по люминесценции задача — сделать интервал времен релаксации люминесценции 10^{-5} — 10^{-7} сек доступным методу тауметра —

в настоящее время решена путем разработки комплекса аппаратуры, получившей название «ультра-тауметр».

2. Ультра-тауметр с механическим модулятором света позволяет работать с возбуждающим светом любого спектрального состава, лимитируемого использованием кварцево-зеркальной оптики. В конструкции модулятора с вращающимся диском использован оригинальный прием удвоения крутизны фронта прямоугольных импульсов возбуждающего света, основанный на том, что пучок света перерубается двумя дисками, вращающимися один навстречу другому. Один из дисков — материальный, другой является перевернутым отражением первого в вогнутом зеркале. Этот ультра-тауметр пригоден для измерений $\tau \geq 5 \cdot 10^{-8}$.

3. Ультра-тауметр с электрооптическим модулятором света (ячейка Керра) позволяет работать только с видимым возбуждающим светом. Светосильность этого ультра-тауметра много выше, чем у предыдущего. Он пригоден для измерений $\tau \geq 2 \cdot 10^{-8}$.

4. С помощью ультра-тауметров удается изучить температурные зависимости релаксации свечения обширной группы платино-синеродистых солей, флуоритов, активированных европием и самарием, CsJ-Tl и закиси меди. Быстрые процессы релаксации фотопроводимости (напр., в сернистом свинце) также доступны методу ультра-тауметра.

Н. А. Толстой, Н. Н. Ткачук, Р. К. Преображенский

КИНЕТИКА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЗАКИСИ МЕДИ

1. С помощью электрооптического ультра-тауметра возможно исследовать релаксацию инфракрасного свечения закиси меди.

2. Время релаксации свечения τ при низких температурах постоянно и составляет обычно $3-5 \cdot 10^{-8}$ сек. При повышении температуры τ резко возрастает и достигает $\sim 10^{-6}$ сек (в районе комнатной температуры). При дальнейшем нагревании τ снова падает.

3. Время релаксации свечения зависит от сверхстехиометрического содержания кислорода, уменьшаясь с увеличением концентрации последнего. Обработка поверхности закиси меди влияет на τ . Умеренное нагревание и освещение образцов на воздухе изменяет τ .

4. Причиной аномальной температурной зависимости τ может быть зависимость подвижности от температуры или наличие теплового барьера. Возможно также объяснение этой зависимости экситонным механизмом.

О ВОЗМОЖНОСТИ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЯВЛЕНИЙ

1. Для объяснения ряда стационарных и релаксационных закономерностей люминесценции и фотопроводимости фосфоров типа сульфидов может быть предложена схема, основанная на представлении о двухступенчатом механизме возбуждения электронов.

2. Двухступенчатый механизм возбуждения при псевдомономолекулярном механизме рекомбинации дает альтернативное по отношению к обычной бимолекулярной теории (исходящей из одноступенчатого возбуждения) объяснение сверхлинейной стационарной зависимости яркости свечения от интенсивности возбуждения и параболического начального нарастания яркости. Вместе с тем, двухступенчатый механизм позволяет объяснить наблюдаемые на опыте: сверхлинейность стационарной фотопроводимости, громадное различие в скоростях нарастания и спада свечения и фотопроводимости, зависимость формы кривой нарастания и независимость формы кривой спада от интенсивности возбуждения.

3. Опыты с поликристаллическим сернистым кадмием, активированным медью и железом, находятся в согласии с представлениями о двухступенчатом механизме возбуждения. Обсуждается возможность фотопроводимости по локальным уровням (что отвечает первой ступени возбуждения).

3. А. Трапезникова

О ПРИРОДЕ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ В ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ФОСФОРАХ

1. Изучение природы центров свечения необходимо проводить на наиболее простых люминофорных системах, а именно, состоящих только из основного вещества и активатора без введения аниона, чужеродного решетке.

2. Применение в качестве активатора редкоземельного иона, имеющего линейчатый спектр свечения, чувствительный к окружению, позволяет следить за изменением этого окружения.

3. В спектре возбуждения цинксульфидных фосфоров обнаружен резкий максимум при 332 мμ. Спектр свечения, соответствующий максимуму возбуждения, представляет линейчатый спектр редкоземельного иона.

4. При введении в ZnS некоторого количества ZnO наблюдается сдвиг максимума (332 мμ) на кривой возбуждения в более длинноволновую область спектра и появление нового максимума при 340—342 мμ, что указывает на появление второго центра поглощения. Изменение спектра свечения редкоземельного иона при этом указывает на образование второго центра свечения.

5. На наличие двух сортов центров свечения Sm^{3+} указывают также исследования фосфора ZnS-Cu , Sm (NaCl) .

А. К. Трофимов

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ АКТИВАТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПО СПЕКТРАМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

1. Кристаллохимические превращения в твердых фазах тесно связаны с процессом диффузии частиц твердого тела при высоких температурах. В основе процесса образования люминофора также лежит явление диффузии атомов активатора в кристаллическую решетку вещества основы. При наблюдении кристаллохимических превращений в твердых фазах по спектрам люминесценции следует учитывать способность атомов активатора диффундировать в различные кристаллические решетки твердых веществ.

2. При исследовании спектров люминесценции фосфоров на двух смешанных основах, не склонных к образованию смешанных кристаллов или к химическому взаимодействию, обнаружено сосредоточение редкоземельного активатора (Eu и Sm) на одну из этих основ. В этом плане исследованы различные парные комбинации, взятые в эквимольном отношении 1 : 1, следующих соединений: ThO_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CaMoO_4 , CaWO_4 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, LaF_3 , La_2O_3 , SnO_2 .

3. По характеру изменения спектра люминесценции в каждой из пар установлено направление диффузии активатора. Хорошими «акцепторами» редкоземельных активаторов являются кристаллические структуры ThO_2 , CaMoO_4 , LaF_3 , La_2O_3 , и SnO_2 .

4. Способность Eu и Sm к диффузии из одной кристаллической решетки в другую находится в связи с явлениями теплового разрыхления решетки «акцептора».

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД НАБЛЮДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ

1. Зависимость характера спектра люминесценции от кристаллохимического строения основы люминофоров, активированных элементами, способными давать линейчатый спектр свечения, может быть использована для наблюдения кристаллохимических превращений в твердых фазах.

2. На ряде фосфоров, активированных европием и самарием, подтверждается известное положение о преимуществах близких ионных радиусов катионов основы и активатора и их способности к изоморфному замещению, а также высокого класса кристаллографической симметрии вещества основы для получения ярких кристаллофосфоров с хорошо выраженным линейчатым спектром люминесценции. Это имеет большое значение при выборе основы и активатора для качественного наблюдения по спектрам люминесценции за кристаллохимическими превращениями, связанными с химическими реакциями в твердых фазах.

3. На ряде примеров демонстрируется сильное влияние изменения параметров кристаллической решетки на положение линий в спектрах люминесценции, причем для некоторых кристаллофосфоров величина смещения пропорциональна изменению параметра кристаллической решетки вещества основы. Изменение катионов основы приводит к значительно более сильным изменениям в спектре, чем изменение анионов.

4. Методом спектров люминесценции качественно наблюдаются различные кристаллохимические превращения: 1) образование смешанных кристаллов в системе $\text{CaF}_2 + \text{SrF}_2$; 2) полиморфное превращение Al_2O_3 ; 3) реакция термического разложения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 4) реакция образования шпинелей — MgAl_2O_4 , BeAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 из соответствующих окислов; 5) образование MgAl_2O_4 по реакции замещения $\text{BeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$, а также реакции образования некоторых алюминатов и силикатов щелочных и щелочноземельных металлов. Контрольным методом во всех случаях является рентгеноструктурный анализ.

5. Наблюдая за кинетикой некоторых превращений в твердых фазах по спектрам люминесценции, удалось получить ряд новых сведений об этих процессах.

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ИСКУССТВЕННОГО ФЛУОРИТА, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКИМИ ЗЕМЛЯМИ И УРАНОМ

1. При исследовании природы люминесцирующих центров в кристаллах необходимо иметь в виду:

а) возможность изоморфного внедрения ионов активатора в кристаллическую решетку основного вещества и

б) возможность локальной компенсации нарушения электрической нейтральности, возникающего при гетеровалентном изоморфизме.

2. Исследование спектров люминесценции редкоземельных активаторов в искусственных монокристаллах флуорита (CaF_2) показывает, что каждый редкоземельный элемент может обнаруживать в зависимости от условий получения кристаллов спектры люминесценции двух резко отличающихся типов. Различие в спектрах естественно связывать с различием в структуре ближайшего окружения иона редкой земли (TR^{3+}), возникающим вследствие различия в способе компенсации избыточного положительного заряда.

3. В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-TR}$, получающихся в окислительной атмосфере, локальная компенсация избыточного заряда может реализоваться за счет изоморфного замещения одного из ионов фтора в ближайшем окружении иона TR^{3+} ионом кислорода. Такая модель люминесцирующего центра со стабильной компенсацией заряда полностью согласуется с результатами поляризационных измерений, свидетельствующих о наличии у центра оси симметрии третьего порядка, и с данными о фотохимической чувствительности кристаллов.

4. В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-TR}$, получающихся в сильно восстановительных условиях, возможно образование электронно-акцепторных центров, препятствующих возникновению электронных центров окраски под действием жестких излучений.

5. При выращивании в сильно восстановительных условиях кристаллов флуорита с редкими землями, способными переходить в двухвалентное состояние (самарий, европий, иттербий), возможно образование в кристаллической решетке CaF_2 двухвалентных ионов TR^{++} с характерными спектрами поглощения и люминесценции.

6. Для получения люминесцирующих центров в кристаллах флуорита, активированных ураном, необходимо сильное окисление кристаллов, позволяющее осуществить компенсацию избыточного заряда посредством изоморфного замещения четырех ионов

фтора в ближайшем окружении иона урана U^{6+} четырьмя ионами O^{2-} .

7. Отсутствие в спектрах люминесценции кристаллов CaF_2-U колебательных частот иона UO_2^{++} позволяет сделать вывод, что в этих кристаллах центром люминесценции является не ион UO_2^{++} , а ион U^{6+} .

М. В. Фок

О ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ ИОНА Eu^{+++} В ФОСФОРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИ ТОРИЯ

1. Фосфоры, активированные 3-валентными редкоземельными элементами, обладают линейчатым спектром излучения, обусловленным запрещенными электронными переходами внутри оболочки 4f. Для расшифровки их спектров важно знать времена жизни возбужденных состояний τ , соответствующих каждой линии. Это позволяет разбить линии на группы, соответствующие переходам с одного общего верхнего уровня. Однако, при комбинационном свечении влияния конечной длительности возбужденного состояния иона активатора можно ожидать лишь на самых ранних стадиях послесвечения, сравнимых по длительности с τ , так как в дальнейшем оно маскируется более медленным рекомбинационным процессом.

2. С целью исследования влияния конечной длительности возбужденного состояния на послесвечение отдельных линий Eu^{+++} были исследованы спектры фосфоров ThO_2-Eu и $Th(SO_4)_2 \cdot ThO_2-Eu$ (как оказалось, они имеют почти одинаковые свойства). Специально сконструированная искровая фосфороскопическая установка позволяла осуществлять импульсное возбуждение длительностью $\sim 10^{-5}$ сек и наблюдать послесвечение в интервале от $3 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ сек после прекращения возбуждения.

3. Было найдено, что отдельные линии фосфора затухают по-разному. При этом яркость некоторых линий не только не уменьшается после прекращения возбуждения, а наоборот, в течение некоторого времени увеличивается. Особенно сильно эта аномалия проявляется у линии 590 мμ, яркость которой возрастает почти на 50% вплоть до $2 \cdot 10^{-3}$ сек после прекращения возбуждения, после чего начинается довольно резкий спад.

4. Объяснение этого необычного хода послесвечения состоит в том, что благодаря большому кратковременному возбуждению, в начале послесвечения концентрация возбужденных ионов Eu^{+++} мала. В течение некоторого времени рекомбинация идет быстрее высвечивания и происходит накопление числа возбужденных ионов. В дальнейшем скорость рекомбинации уменьшается и, когда

она становится меньше скорости высвечивания, начинается спад яркости. Это позволяет по кривой послесвечения найти величину τ для каждой линии, несмотря на рекомбинационность и отсутствие экспоненциального участка затухания.

Л. Г. Ченцова, Б. Н. Гречушников, Е. Н. Батрак.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВЫСВЕЧИВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА, ВОЗБУЖДЕННОГО РЕНТГЕНОВСКИМИ ЛУЧАМИ

1. Литературные данные по термолюминесценции кристаллического кварца крайне противоречивы. Природа центров до сих пор не установлена.

2. Ряд авторов связывают явления термолюминесценции с явлениями окраски, полагая причиной их нарушения решетки, вызываемые кислородом. Согласно другому мнению (Н. Е. Веденеева и Г. Г. Леммлейн) основную роль в этих явлениях играют примеси элементов, посторонних решетке кварца.

3. В настоящей работе показано, что термолюминесценция кристаллов природного, гидротермального кварца из разных месторождений, различающихся по количеству и составу примесей, не одинакова. Кривые температурного высвечивания кристаллов из одного месторождения обычно очень близки.

4. Показано, что введение в структурные каналы кварца щелочных ионов вызывает изменение кривой температурного высвечивания.

5. Полученные экспериментальные данные подтверждают предположение о роли примеси в образовании центров термолюминесценции.

А. А. Черепнев

РОЛЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРАХ (Обзор)

1. Высказывания Ломоносова, Бутлерова, Менделеева о связи между физическими свойствами и химическим составом, выдвинули проблемы физической химии и привели Курнакова к созданию дисциплины физико-химического анализа.

2. Диаграммы состояния готовых люминофоров охватывают широкое разнообразие соотношений по строению, составу и свойствам, включая люминесцентные.

3. Особенность люминофора — малое количество активаторов, находящихся в состоянии рассеяния.

I. Кристалло-химические образования

1. Цинксulfидные люминофоры представляют из себя полупроводники, электронно-дырочное поведение которых описывается зонной схемой. Физико-химически такие системы являются статическими.

2. Главными факторами выявления люминесцентных свойств в кристаллической системе ZnS-люминофора выступают несовершенства разного рода (дефекты).

3. В отношении структуры и состава в системе ZnS-люминофора могут быть связи разной сложности.

4. Люминесцентные свойства ZnS, как выразители физико-химического состояния и структуры, зависят от физических условий.

II. Генезис физико-химических систем

1. ZnS-кристаллофосфор получается в результате сложных физико-химических процессов, представляющих химическую кинетику его образования. При высоких температурах происходят физико-химические реакции и формирование кристаллов.

2. К химии возникновения ZnS-люминофора применимы закономерности твердофазовых реакций, в частности систем «твердое тело-газ».

3. Для выявления люминесцентных свойств, кроме случаев свечения самой решетки, фосфороген должен вступить в активное состояние в строении ZnS системы.

4. Твердофазовые реакции ZnS системы являются в значительной мере топохимическими.

III. Молекулярные системы

1. Системы «смешанных» ZnS-люминофоров можно рассматривать как «молекулярные», т. е. с образованием растворов и структур в макро-соотношениях, с продвижением стехиометрии и включением в системы избытка составляющих. Примерами подобных систем являются смеси ZnS разных модификаций и твердые растворы Cd (или ZnSe) в ZnS.

2. ZnS-MnS-люминофоры представляют усложненную молекулярную систему. Подобные системы возможны также для ZnS с Fe, Co, Ni, Cr; особенность их — наличие кроме 2-х и других валентных соединений. Своеобразную группу таких образований представляют сульфопшпинели (типа $\text{ZnS-Al}_2\text{S}_3$ и др.).

3. Возникновение систем, в которых макросоотношения имеют важное значение, отмечается и для ряда других ZnS-люминофо-

ров, например, с Pb, Sn, In. Особое положение занимает ZnO и оксисульфиды.

4. Необходимо отметить, что активаторы в этих сложных ZnS-люминофорах выступают в своеобразной специфике.

IV. Дисперсные состояния

1. Главные образования, определяющие ZnS-люминофоры, можно считать в дисперсном виде. Дисперсные состояния являются нарушениями регулярного строения кристаллической решетки; они выражаются в форме микрогетерогенности и дисперсных структур (текстур). Успехи в области электролюминесценции и применения люминофоров как катализаторов подтверждает это.

2. Наглядные представления о роли дисперсных состояний и структур мы имеем при рассмотрении свойств ZnS-люминофоров с активаторами Zn, Cu, Ag, Au и рассеянными молекулами.

Положения, разработанные на примере ZnS-люминофоров, применимы в определенной мере и для некоторых других типов люминофоров.

Л. М. Шамовский, Л. М. Родионова, А. А. Дунина

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННЫЕ ФОСФОРЫ

1. Фундаментальными фактами в основе Зейтцевской модели щелочно-галогидных фосфоров являются:

а) образование твердых растворов между основанием и активатором,

б) отсутствие фотопроводимости.

Отсюда было сделано заключение, что возбуждение и люминесценция таких фосфоров являются результатом внутренних электронных переходов в активаторе, расположенном в узлах решетки.

2. Развиваемые нами положения основаны на учете микрогетерогенной структуры фосфора и на фотоэлектрической природе их возбуждения и люминесценции, как акта рекомбинации электронов и дырок на межкристаллических контактных поверхностях.

3. Установлено, что можно получить фосфоры, у которых активатор не входит в состав твердого раствора, а распределяется только по межкристаллическим поверхностям.

К числу их относятся щелочно-галогидные соли, активированные металлами, селеном, сурьмой и интерметаллическими соединениями. Некоторые из них ярко люминесцируют, спектр свечения их не зависит от энергии поглощаемого излучения.

В КJ, активированном металлическим индием, длинноволновая полоса дополнительного поглощения примерно в 30 раз больше по площади соответствующей полосы поглощения в КJ-П-фосфоре с той же молярной концентрацией активатора.

4. NaBr-In-фосфор имеет полосу поглощения активатора при 255 мμ. Спектр люминесценции не зависит от энергии возбуждающего излучения.

Возбуждение светом с $\lambda = 254$ мμ вызывает ясно выраженную электронную проводимость и фосфоресценцию рекомбинационного механизма. Следовательно, возбуждение фосфоров нельзя интерпретировать как результат электронных переходов внутри изолированных друг от друга атомов активатора.

Отсутствие фотопроводимости в таллиевых фосфорах определяет, следовательно, их частные свойства. Это зависит от относительной величины потенциальной энергии электронов в основной решетке и на контактных поверхностях. Существование же активатора в узлах решетки фосфора не обязательно и является причиной сопутствующих явлений. Следовательно, щелочно-галлоидные фосфоры по существу являются поверхностно-активированными.

5. Монокристаллические фосфоры, сублимат-фосфоры и смешанные порошки качественно одинаковы. Прогрев смесей для получения яркой люминесценции необходим для равномерного распределения активатора вдоль поверхности. Диффузия внутри решетки не обязательна, хотя она имеет место, если условия фазовых равновесий, температура и время благоприятствуют этому. Однако, при такой диффузии активатор все же распределяется двояким образом, так же, как и F и R-центры при аддитивном окрашивании.

6. Установлена связь между фотохимическими и люминесцентными свойствами кристаллов.

Чистые соли при низких температурах в отсутствие активатора и без нарушенных стехиометрических соотношений его компонентов являются типичными фосфорами. Импульс сцинтилляций возрастает пропорционально энергии ионизирующих излучений. Рекомбинация электронов и дырок на контактных поверхностях, как и в фосфорах с активатором, сопровождается излучением. При обычных температурах возрастает концентрация структурных дефектов и поэтому свободные электроны могут локализоваться с образованием F и V-центров. Наряду с этим на контактных поверхностях выделяются атомы щелочного металла и его агрегаты. Этому процессу способствует катионная проводимость как и при фотолизе галлоидно-серебряных солей.

В активированных фосфорах фотолиз также наблюдается, но при более высоких температурах.

7. Исследована электропроводность KJ и KJ-Tl в зависимости от температуры. Установлено, что добавка активатора резко уменьшает проводимость кристалла, несмотря на развитие полиэдрической структуры. Введение активатора равносильно глубокому охлаждению кристалла. Уменьшается катионная проводимость. Падает также устойчивость F и V-центров из-за присутствия запорных слоев с глубокими уровнями локализации электронов и дырок.

Л. М. Шамовский, Л. М. Родионова, Ю. Н. Жванко

СТРУКТУРА ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В НИХ АКТИВАТОРА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Зейтц рассматривает процесс возбуждения и люминесценции в щелочно-галогидных фосфорах, активированных таллием, как результат электронных переходов в примесных ионах, расположенных в узлах решетки твердого раствора. Экспериментальными основаниями такой модели служат следующие опытные факты:

а) Длинноволновые полосы поглощения в фосфоре появляются только в присутствии активатора, они характеризуют активатор и остаются практически неизменными в различных щелочно-галогидных кристаллах с тем же анионом.

б) Интенсивность длинноволновой полосы поглощения фосфоров возрастает пропорционально фактической концентрации активатора.

в) При возбуждении фосфора в активаторных полосах наблюдается высокая эффективность флюоресценции ($\sim 95\%$).

г) В отличие от ZnS-фосфоров возбуждение в активаторной полосе не сопровождается появлением фотопроводимости.

Проведенные нами исследования показали:

1. Активатор как поверхностно-активное вещество вызывает образование полиэдрической структуры в монокристаллах, не устраняемой отжигом. Микрогетерогенная структура фосфоров усиливается с ростом концентрации активатора и легко обнаруживается на лауэграммах.

2. Активатор распределяется двояким образом: в узлах решетки, соответственно фазовым равновесиям, и на контактных поверхностях мозаики. Коэффициент распределения имеет термодинамическую природу.

3. Свойства активатора различны в зависимости от его положения в смешанных кристаллах. На контактных поверхностях

активатор создает развитую сеть глубоких электронно-акцепторных уровней. Возникают заборные слои. Здесь происходит рекомбинация электронов и дырок с излучением.

4. Устойчивость F-центров по мере увеличения концентрации активатора падает (более резко для случаев, где относительная его концентрация на контактных поверхностях больше).

5. Обнаруживаемое под ультрамикроскопом распределение атомов и коллоидных агрегатов активатора, возникающих при аддитивном окрашивании в парах щелочного металла, характеризует микрогетерогенную структуру фосфоров. Полосы активатора и связанная с ним люминесценция в аддитивно окрашенных кристаллах исчезают.

6. В присутствии дырок и V-центров положение и интенсивность активаторных полос остается без изменения. Следовательно, ионы активатора, независимо от их положения в фосфоре, не взаимодействуют с дырками и таким путем ионизованные центры свечения не возникают.

7. Сравнение поведения фосфоров с чистыми солями в процессах аддитивного окрашивания в парах щелочного металла и галлоида доказывает, что ионы активатора в узлах решетки не являются ни донорами, ни акцепторами электронов и поэтому в явлениях люминесценции непосредственного участия не принимают.

8. В спектре поглощения проявляется только часть активатора, расположенного на контактных поверхностях. В KJ-Tl-фосфорах, активированных различными соединениями таллия, спектр поглощения и люминесценции одинаковы, а интенсивность полос поглощения активатора при одинаковой фактической концентрации таллия различна. Наиболее растворимые соединения дают менее интенсивные полосы. Эти опыты подтверждают вывод о двояком распределении активатора и заключение, что примесные ионы в узлах решетки в данном случае не дают абсорбционных полос. Интенсивность активаторных полос пропорциональна произведению концентрации на коэффициент двоякого распределения активатора*. Поэтому все кривые $K=f(c)$ линейны (при малых концентрациях активатора), но имеют различный наклон (и кажущуюся силу осциллятора).

6. Концентрация атомарных центров в восстановленных фосфорах возрастает также пропорционально произведению концентрации активатора на коэффициент двоякого распределения.

7. Отсутствие измеримой фотопроводимости в таллиевых фос-

* Исследования методом парамагнитного резонанса NaCl-Mn-фосфора подтверждают выводы о двояком распределении активатора. Из этих опытов следует также, что для люминесценции эффективно только одно из этих состояний (Ошима, Абе, Нагано и Нагуса, J. Ch. Phys., 23 N 9, 1721, 1955 г.).

форах объясняется экранирующим действием заповных слоев. При наложении поля весь градиент потенциала распределяется в контактных поверхностях. Поэтому направленное движение электронов и дырок (возникающее в фосфоре при возбуждении в фундаментальных полосах поглощения) к контактным поверхностям не изменяется от приложенного напряжения.

8. Предлагается новая энергетическая модель щелочно-галогидных фосфоров с учетом их микрогетерогенной структуры.

А. А. Шаталов

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В НАГРЕТЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

1. Измерена временная зависимость оптической плотности F-центров в процессе их обратимого фотохимического разрушения и термического восстановления в кристаллах KCl при температурах 270—300°C. Одновременно измерялись также сопряженные кривые, относящиеся к возникновению X-полосы под воздействием света и ее термическому разрушению в темноте. Выяснено влияние на скорость фотохимического процесса исходной концентрации F-центров, номера повторных световых воздействий, температуры и интенсивности белого и монохроматического света.

Путем решения простых кинетических уравнений найдены временные зависимости концентраций F и X-центров, хорошо совпадающие с экспериментальными кривыми. Из экспоненциального характера изменений концентрации центров окраски можно сделать вывод о мономолекулярности исследуемой фотохимической реакции.

2. Измерены временные изотермы оптической плотности F-центров в KCl также для их необратимых фотохимических превращений. Температурная зависимость скорости фотохимического процесса показывает, что разрушение F-центров для интервала температур 20—250°C связано с необходимой ионной перегруппировкой. Можно предполагать, что здесь происходит образование коллоидов калия под воздействием света.

3. Отдельными измерениями выяснено, что X-центры, которые истолковываются как первые промежуточные образования на пути коллоидальной коагуляции F-центров, возникают, но не перестраиваются (не коагулируют) под действием света, если в кристалле нет резерва свободных F-центров, т. е. движение в кристаллической решетке X-центров как целых образований невозможно.

4. В кристаллах NaCl при температурах 200—400° С термическая устойчивость F-центров возможна только при очень малых исходных концентрациях последних. При среднем и большом их содержании происходит быстрая термическая коагуляция коллоидов, начинающаяся с образования X-центров. Воздействие монохроматическим светом из области их максимума абсорбции приводит к обратному по сравнению с KCl процессу. X-центры распадаются, превращаясь в F-центры. Это же явление в такой же четкой форме можно наблюдать и при воздействии светом на синие коллоиды в NaCl. На фоне синих коллоидальных окрасок или красной окраски X-центров могут быть получены яркожелтые области F-центров любой формы, соответствующей геометрической форме светового зонда. Нами измерены изменения спектров абсорбции, а также временные зависимости оптической плотности X-полосы, позволяющие судить о величине и изменении скорости процесса.

5. Положение X-полос в различных щелочно-галоидных кристаллах удовлетворяет известному соотношению $\nu_{\max} d^2 = \text{const}$. Это доказывает однотипность строения X-центров в различных кристаллах и одинаковую связь их с кристаллической решеткой.

6. Благодаря устойчивости X-центров во многих щелочно-галоидных кристаллах под воздействием поглощаемого ими света средней интенсивности, гораздо более целесообразно использовать кристаллические пластинки, окрашенные ими, в качестве узкополосных светофильтров, чем пластинки, окрашенные F-центрами, как это предлагают американские авторы Фридман и Кловвер.

Л. Н. Шехтер, И. А. Мясников, С. Я. Пшежецкий

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ И АДсорбЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ «САМОАКТИВИРОВАННЫХ» КРИСТАЛЛОВ ZnO и ZnS

1. Для выяснения механизма каталитического и фотокаталитического действия ряда полупроводниковых веществ важное значение имеет установление связи между оптическими и электрическими свойствами этих веществ, с одной стороны, и их каталитическими свойствами — с другой. Этим вопросам в последнее время посвящен ряд работ. В частности, в работах И. А. Мясникова и С. Я. Пшежецкого установлена регулярная количественная зависимость между электропроводностью и каталитической активностью окиси цинка и показано, что одновременные измене-

ния каталитической активности и электропроводности обусловлены процессами адсорбции и десорбции кислорода на ZnO .

Изменение люминесценции окисных и сульфидных полупроводников при хеомадсорбции газов на их поверхности хорошо известно (А. Н. Теренин и В. Гачковский, L. West).

Мы исследовали связь люминесцентных, каталитических и адсорбционных свойств чистых ZnO и ZnS в виде тонких пленок и высокодисперсных порошков.

2. При исследовании каталитических свойств образцов чистой окиси цинка, обладающих разными спектрами люминесценции, мы установили, что изменение каталитической активности в процессе реакции дегидрирования метанола зависит от спектра люминесценции образцов перед началом реакции. При длительной работе катализатора наблюдается уменьшение люминесценции наряду с сильным увеличением электропроводности, что связано с чрезмерным наличием избыточного цинка и концентрационным тушением.

3. Тушение люминесценции разных образцов окиси цинка кислородом до и после проведения реакции показывает, что кислород адсорбируется на таком центре с захватом электрона из зоны проводимости и образует временное соединение ($Zn^{+}O_2^{-}$). Количественное различие в тушении люминесценции и снижении проводимости при адсорбции кислорода обусловлено тем, что при такой адсорбции блокируются лишь центры, находящиеся у поверхности или на «стыках» кристалликов. Адсорбированный кислород на избыточном ионе цинка препятствует его вторичной ионизации и рекомбинации с излучением, уменьшая тем самым интенсивность люминесценции.

4. Действие ультрафиолетового света в области собственного поглощения вызывает разрушение связи адсорбированного кислорода с центром, приводящее к фотодесорбции кислорода. Этим объясняется восстановление прежней люминесценции, если облучение ZnO светом производить в вакууме. Прогревание или длительное действие γ -излучения в атмосфере кислорода приводят к более прочному занятию таких центров кислородом, и действие света в вакууме в этом случае не вызывает увеличения интенсивности люминесценции.

5. Представляет интерес также исследование связи между люминесценцией и каталитической активностью чистого ZnS . Нами показано, что каталитическая активность чистого ZnS находится в связи с наличием люминесценции $ZnS-Zn$.

6. Определенным образом приготовленная система $ZnO \cdot ZnS$ обладает значительно повышенной каталитической активностью по сравнению с отдельными компонентами. Обработка ZnS кислородом с парами воды приводит также к появлению люмине-

сцентных и каталитических свойств, характерных для системы $\text{ZnO} \cdot \text{ZnS}$. Значительную роль в образовании активной системы $\text{ZnO} \cdot \text{ZnS}$ играет степень дисперсности исходных компонент. Наличие оксисульфида цинка или контактов между кристалликами ZnO и ZnS в подобной системе с переменной фазой, повидимому, способствует появлению активных центров.

Д. А. Шкловер, Р. С. Иоффе

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

1. Проведение исследовательских работ в области люминесценции и выпуск различных изделий, использующих люминесценцию (люминесцентных ламп, электроннолучевых трубок и пр.) требует разработки методов и приборов для измерения оптических характеристик люминесценции. К числу таких характеристик в первую очередь относятся: яркость, светоотдача, цвет и спектральный состав излучения.

2. Необходимая точность, воспроизводимость и скорость измерений оптических характеристик излучения люминесценции могут быть достигнуты лишь при использовании современных фотоэлектрических методов измерений.

3. Универсальный фотоэлектрический колориметр ВНИСИ УФК-2 и опыт его использования для измерения яркости и цвета люминофоров, люминесцентных ламп и электроннолучевых трубок.

4. Новый высокочувствительный фотоэлектрический колориметр с висмута-цезиевым фотоумножителем для измерения яркости и цвета малых участков люминесцирующих поверхностей низкой яркости.

5. Требования к спектральному составу и цвету излучения люминесцентных ламп. Фотоэлектрическая установка ВНИСИ для контроля силы света и цвета излучения люминесцентных ламп в условиях их массового изготовления.

6. Методы и приборы для измерения спектрального распределения энергии излучения люминесценции.

7. Методы определения энергетического и светового выхода люминесценции и световой отдачи люминесценции.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА НА ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

1. При освещении окрашенного монокристалла KCl при комнатной температуре линейно поляризованным светом с длиной волны, соответствующей F -полосе поглощения, обнаружено выцветание F -полосы и появление в спектре поглощения хорошо известных F_2^- , F_2^+ и M -полос поглощения.

У всех этих полос обнаружен дихроизм, причем знак дихроизма у вновь появляющихся полос и F -полосы противоположный.

2. Процесс имеет обратимый характер, т. е. при освещении кристалла линейно поляризованным светом в M -полосе поглощения поглощение уменьшается; вместе с этим уменьшается и дихроизм, который при достаточно длительном освещении исчезает и появляется снова, имея при этом противоположный знак. Дихроизм в F -полосе также меняет знак.

3. Абсолютная величина дихроизма зависит от длительности освещения и меняется в зависимости от угла между электрическим вектором поляризованного света и осями симметрии данной кристаллографической плоскости.

Подробно изучая эти изменения у вышеупомянутых полос поглощения, удастся приблизиться к решению проблемы, связанной со структурой центров окраски (захвата) и расположением их в кристаллической решетке.

4. Найденный дихроизм и его изменение у M -центров согласуется с результатами работы Ueta, т. е. центры могут быть интерпретированы как линейные осцилляторы расположенные по направлению, совпадающему с осями симметрии второго порядка.

5. Наблюдаемый дихроизм у F_2^- и F_2^+ -центров имеет меньшую величину, чем дихроизм M -центров. Это ставит под сомнение выдвинутые Зейтцем модели F_2^- и F_2^+ -центров.

6. Изучение кривых поглощения в поляризованном свете дает возможность количественно исследовать вопрос о повторных захватах в центрах окраски.

Е. И. Шуралева

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ F -ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО- ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРАХ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕКОМБИНАЦИОННОГО СВЕЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

1. Кинетические уравнения, применяемые обычно для описания процессов в зонных моделях фосфоров, могут быть использованы также и в случае, когда движение электронов в решетке носит диффузионный характер. Для этого необходимо, чтобы среднее расстояние между ловушками было значительно больше радиуса сферы действия ионизованного центра. Исключение составляют начальные стадии разгорания, когда при достаточно малых I свечение должно иметь мономолекулярный характер.

2. Решение уравнений разгорания для модели фосфора с двумя типами ловушек приводит к выводу, что на кривой нарастания должен существовать участок, предшествующий параболическому, на протяжении которого интенсивность свечения I зависит от времени t более сложным образом. В частности, может осуществляться линейная зависимость I от t .

Протяженность «допараболического» участка по порядку величины равна времени жизни электрона на глубоких уровнях захвата. При этом имеет место квадратичная зависимость I от интенсивности возбуждения E . На «мономолекулярном» участке кривой нарастания зависимость $I(t)$ совпадает с зависимостью от t концентрации электронов проводимости. При этом имеет место линейная зависимость I от E . Измерение разгорания ZnS-Cu,Co -фосфора подтверждает существование допараболического, в данном случае линейного участка, на котором $I \sim E^2$. Наблюдаемое увеличение протяженности этого участка при уменьшении E , повидимому, связано с в. д. в. с. Измерения необходимо распространить на более широкий диапазон изменения E . Исследование начальных стадий разгорания может быть использовано для определения параметров моделей фосфоров.

3. Расчет кривых затухания для модели с двумя типами ловушек показывает, что перераспределение электронов между ловушками в процессе затухания может происходить и в том случае, когда вероятность рекомбинации значительно меньше общей вероятности захвата.

Рассчитана зависимость затухания от интенсивности возбуждения и от начального распределения электронов по ловушкам.

ПРИМЕНЕНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СЧЕТЧИКОВ В РАДИОМЕТРИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЕ ДЛЯ ПОИСКОВ И РАЗВЕДКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАДИОАКТИВНЫХ РУД

1. Существующая радиометрическая, в частности, гаммаизмерительная аппаратура, применяемая для поисков и разведки месторождений радиоактивных руд, построена, в основном, на базе газонаполненных счетчиков с самостоятельным разрядом.

Малая эффективность этих счетчиков к γ -излучению от естественных радиоактивных элементов в сочетании с другими существенными недостатками газонаполненных счетчиков, таких, как сложность дифференцирования воспринимаемых γ -квантов по энергиям, большое мертвое время счетчиков и др., ограничивают возможности аппаратуры и гамма-метода в целом при поисках и разведке месторождений радиоактивных руд.

2. В послевоенные годы в Советском Союзе разработана радиометрическая аппаратура на базе сцинтилляционных счетчиков радиоактивных излучений.

Созданы модели сцинтилляционной радиометрической аппаратуры для наземных и самолетных поисков месторождений радиоактивных руд, для кароттажа скважин, а также лабораторная сцинтилляционная аппаратура.

Разработана лабораторная аппаратура для ускоренной количественной оценки содержания радиоактивных элементов в измеряемых пробах; обладает при измерениях по γ -лучам чувствительностью на два порядка выше чувствительности существующей аппаратуры на газонаполненных счетчиках.

Путем комплексных измерений проб по α , β и γ -лучам установка позволяет производить отдельные измерения урана, радия и тория в анализируемых пробах.

Установка может быть с успехом использована при работе с мечеными атомами.

3. Широкому применению сцинтилляционных счетчиков в полевой поисково-разведочной аппаратуре будет способствовать уменьшение температурной зависимости кристаллофосфоров, а также создание эффективных и удобных в эксплуатации жидких люминофоров и люминофоров из пластмасс.

СОДЕРЖАНИЕ

АГАШКИН О. В. К вопросу о роли фотопроводимости и диэлектрической поляризации в кристаллофосфорах	3
АГРАНЯН М. О., ГОРБАЧЕВ Н. В. Изготовление и применение светящихся красок при мультипликационных съемках	4
АЛЕНЦЕВ М. Н. Зависимость выхода люминесценции фосфора ZnS-Cu от длины волны возбуждающего света	4
АНГЕЛОВ И. И. О методах получения неорганических веществ высокой степени чистоты для люминофоров	6
АНДРИАНОВ А. С., КАЦ М. Л. Действие рентгеновских лучей на поглощение и свечение щелочно-галонидных фосфоров, активированных оловом	6
АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ В. В. Новые результаты в области исследования фосфоресценции	7
АРХАНГЕЛЬСКАЯ В. А., ФЕОФИЛОВ П. П. Люминесценция некоторых «чистых» солей	8
БЕЛЯЕВ Л. М., ГАЛАНИН М. Д., МОРГЕНШТЕРН З. Л., ЧИЖИКОВА З. А. Зависимость выхода γ — и фотолюминесценции щелочных иодидов, активированных таллием, от концентрации активатора	9
БЛАЖНОВА Е. И. О некоторых свойствах катодолюминофоров ZnS·ZnSe и их промышленном применении	10
БОЖЕВОЛЬНОВ Е. А. Очистка концентрированных растворов солей до люминофорной чистоты хроматографическим методом	11
БОНЧ-БРУЕВИЧ А. М., ТИЩЕНКО Г. А., ФЕОФИЛОВ П. П. Длительность люминесценции центров окрашивания в ионных кристаллах	12
БУККЕ Е. Е. Определение знака носителей фотопроводимости в фосфорах на основе ZnS	13
БУККЕ Е. Е., ВИНОКУРОВ Л. А., ОРАНОВСКИЙ В. Е., ТРАПЕЗНИКОВА З. А., ТРОФИМОВ В. С. Некоторые результаты исследования электролюминесценции	13
БУНДЕЛЬ А. А., ГУРЕЦКАЯ З. И. Некоторые особенности спектров люминесценции сульфидселенидных люминофоров	14

БУНДЕЛЬ А. А., ПОПОВ М. Ф., ЧИЖУНОВА Ю. А. Свечение люминофоров различных типов при возбуждении короткими импульсами	14
БУНДЕЛЬ А. А., РУСАНОВА А. И. Некоторые вопросы химии сульфидных люминофоров	15
БУТАЕВА Ф. А., ФАБРИКАНТ В. А. Чувствительность люминофоров для люминесцентных ламп в коротковолновом ультрафиолете	16
ВАРТАНЯН А. Т. Полупроводниковые процессы в кристаллах органических красителей	17
ВЕРГУНАС Ф. И. Элементарный закон затухания послесвечения цинк-сульфидных фосфоров в области температурного тушения	18
ВЕРГУНАС Ф. И., АГАШКИН О. В. Электрические и оптические свойства ZnS-Cu-фосфора	19
ВИНОКУРОВ Л. А., ФОК М. В. О тушении фосфоров ZnS-Cu, Co и ZnS-Cu, Ni инфракрасным светом	20
ГАЛКИН Л. Н. Инфракрасная люминесценция сернистого свинца	21
ГАСТИНГ Н. Л. Затухание послесвечения ZnS-Cu и ZnS-Cu, Co-фосфоров вблизи и в области температурного тушения	21
ГОЛУБ С. И. Люминесценция галоидных солей серебра	23
ГОРБАЧЕВ Н. В. Приборы для ультрафиолетового облучения светящихся красок и материалов	24
ГОРБАЧЕВА Н. А. Фотолюминофоры на основе фосфатов	25
ГУГЕЛЬ Б. М., ВЕКСЛЕР И. С. Рациональный выбор люминофоров для телевизионных экранов	25
ГУГЕЛЬ Б. М., ВЕКСЛЕР И. С. Рациональный выбор люминофоровного слоя в люминесцентных лампах	26
ГУРВИЧ А. М., ГАПОН Т. Б., РАБИНОВИЧ М. С. Хроматографические методы очистки сырья, применяемого в синтезе люминофоров	27
ДЬЯЧЕНКО М. Н. Люминесценция и распределение уровней захвата в щелочно-галоидных кристаллах с избытком галоидов и металлов активаторов	29
ЕРЕМИН Д. М. Видимая люминесценция субстративно-окрашенных кристаллов каменной соли при различных температурах	30
ЖВАНКО Ю. Н., МОРГЕНШТЕРН З. Л., ШАМОВСКИЙ Л. М. Исследование свойств фосфоров на основе KJ, активированных индием и галлием	31
ИВАНОВ А. П. Исследование закономерностей свечения мелкодисперсных люминесцирующих сред	32
ИВАНОВА Н. И. Влияние аниона соли активатора на люминесценцию щелочно-галоидных фосфоров	33
КАЗАНКИН О. Г., ПЕКЕРМАН Ф. М., ПЕТОШИНА Л. Н. Электролюминофоры на основе ZnS и ZnS·ZnSe	34

КАЦ М. Л. Атомарные центры поглощения и свечения в щелочно-галлоидных фосфорах, активированных ионами тяжелых металлов, и их образование под действием жесткого излучения	34
КАЦ М. Л., НИКОЛЬСКИЙ В. К. О механизме селективного поглощения активатора в фосфорах KCl-Ag	36
КИРС Я. Я. Влияние всестороннего сжатия на спектры излучения некоторых кристаллофосфоров	38
КЛАБУКОВА З. И. Некоторые закономерности в спектрах катодолуминесценции люминофоров	38
КЛЕМЕНТ Ф. Д. О некоторых особенностях сублимат-фосфоров и методах их получения	39
КЛЕМЕНТ Ф. Д., ГИНДИНА Р. И. О природе влияния механического раздробления на свойства некоторых кристаллофосфоров	40
КНОБЛОК Б. Г., ЛИГИН Е. Б. Применение светящихся красок в театре	41
КОЛОМИЕЦ Б. Т. Активирование и гашение фотопроводимости в сульфиде кадмия	41
КОМОВСКИЙ Г. Ф., НИКОЛЬСКИЙ В., ЛОЖНИКОВА О. Термолуминесценция минералов	41
КОНСТАНТИНОВА-ШЛЕЗИНГЕР М. А. Радиусы ионов активаторов и концентрация последних в кристаллофосфорах	42
КОРОВКИНА Т. В. Исследование термической стойкости экранов из сульфидных люминофоров	42
ЛЕВШИН В. Л., БОРОДИН Н. С., НЕРОНОВА Г. П. О свечении находящихся под возбуждением ZnS-Mn-фосфоров	43
ЛЕВШИН В. Л., ПАНАСЮК Е. И., ПАХОМЫЧЕВА Л. А. Светящиеся составы постоянного действия с искусственно-радиоактивными β -изотопами	44
ЛЕВШИН В. Л., РЫЖИКОВ Б. Д. Об образовании уровней локализации ZnS-Mn-фосфоров	44
ЛЕВШИН В. Л., ТУНИЦКАЯ В. Ф. Природа уровней локализации и их заполнение в разных условиях возбуждения	45
ЛЕОНОВ Ю. С. Кристаллофосфор литий-марганец-вольфрамат с активатором марганцем	46
ЛИТВИНОВА П. С. Поглощение сульфидных фосфоров в области температурного гашения	46
ЛУЩИК Ч. Б. Новые методы исследования релаксационных процессов и центров захвата в кристаллофосфорах	47
ЛУЩИК Ч. Б., ЗАИТОВ Ф. Н., КАРК В. Я., ТЕЙСС Л. А., ЯЭК И. В. Исследование центров захвата и кинетики релаксационных процессов в щелочно-галлоидных фосфорах	49
МАКСИМОВА Г. В. О причинах, обуславливающих особенности люминофоров на основе сульфата кадмия	50

МАЛЫШЕВА А. Ф. О спектральных свойствах сублимат-фосфоров CsHal-Tl	51
МАНЕНКОВ А. А., ПРОХОРОВ А. М., ТРАПЕЗНИКОВА З. Л., ФОК М. В. Применение метода парамагнитного резонанса для исследования состояния активатора в фосфорах	51
МАРКОВСКИЙ Л. Я., ШТРИХМАН Р. А. Исследование люминесцент- ных свойств некоторых борофосфатных люминофоров	52
МОРГЕНШТЕРН З. Л. Спектральное распределение выхода и абсо- лютный выход фотолюминесценции щелочных иодидов, активи- рованных таллием	53
МОРГЕНШТЕРН З. Л., ЩУКИН И. П. Люминесценция центров ок- раски в кристаллах CsJ-Tl	54
НОСЕКО Б. М., РЕВЗИН Л. С., ЯСКОЛКО В. Я. О фосфорах на ос- нове CaSO_4	55
НОСЕНКО Б. М., СТРУКОВ Н. А., ЯГУДАЕВ М. Д. Люминесценция кристаллофосфоров при возбуждении ионами	55
НУВАРЬЕВА В. В. Затухание послесвечения ZnS-Cu , Fe и ZnS-Mn -фос- форов в области температурного тушения	57
НЫММ У. Х., УЙБО Л. Я. О конденсаторном методе определения знака носителей фототока в кристаллофосфорах	58
ОРЕШКИНА М. М. Основные элементы усовершенствования в техно- логии производства люминофоров	58
ОРЛОВ И. Н. Электролюминофоры на основе сульфида цинка	59
ПАРФИАНОВИЧ И. А. Об эффектах, наблюдаемых при прерывистом действии высвечивающего света на щелочно-галогидные фосфоры	60
ПАРФИАНОВИЧ И. А. О соотношении энергий оптической и термиче- ской ионизации центров захвата в щелочно-галогидных фосфорах	60
ПАЭ А. Я. Рентгенографическое исследование кристаллофосфоров $\text{NH}_4\text{Br-TlBr}$ и $\text{NH}_4\text{Cl-TlCl}$	61
ПЕРШИНА Е. В., ТЕРЕНИН А. Н. О люминесценции микропористого стекла, активированного солями тяжелых металлов	61
ПЛЯВИНЬ И. К. Кинетика γ -сцинтилляции в кристаллах иодистого натрия, активированных таллием	62
ПОТЕХИНА Н. Д. К вопросу о расчете спектров люминесценции кри- сталлофосфоров	63
РЕБАНЕ К. К. Исследование влияния инфракрасной радиации на све- чение фосфоров типа сульфида цинка	64
САМИНСКИЙ Л. А. Некоторые физико-химические основы нанесения люминофоров на экраны методом осаждения	65
СВЕРДЛОВ З. М. Исследование люминесценции фтористого натрия, активированного ураном	66
СВЕРДЛОВ З. М. Аппаратура для исследования люминесценции кри- сталлофосфоров	66
СОКОЛОВ В. А. О кандольюминесценции кристаллофосфоров	68
ТАГАНЦЕВ К. В., ТЕРЕНИН А. Н. Влияние паров и кислорода на люминесценцию окиси цинка	69

ТОЛСТОЙ Н. А., ТКАЧУК А. М., ТКАЧУК Н. Н., МАНСУРОВА З. С. Вспышечное разгорание цинксulfидных фосфоров	70
ТОЛСТОЙ Н. А., ТКАЧУК А. М., ТКАЧУК Н. Н. Ультра-тауметр	70
ТОЛСТОЙ Н. А., ТКАЧУК Н. Н., ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ Р. К. Кинетика фотолюминесценции закиси меди	71
ТОЛСТОЙ Н. А., ШАТИЛОВ А. В. О возможности двухступенчатого возбуждения фотополупроводниковых явлений	72
ТРАПЕЗНИКОВА З. А. О природе центров свечения в цинксulfидных фосфорах	72
ТРОФИМОВ А. К. Исследование диффузии редкоземельных активаторов в различных кристаллах по спектрам люминесценции	73
ТРОФИМОВ А. К., ТОЛКАЧЕВ С. С. Люминесцентный метод наблюдения некоторых кристаллохимических превращений в твердых фазах	74
ФЕОФИЛОВ П. П. Природа центров люминесценции в кристаллах искусственного флуорита, активированного редкими землями и ураном	75
ФОК М. В. О послесвечении иона Eu^{+++} в фосфорах на основе окиси тория	76
ЧЕНЦОВА Л. Г., ГРЕЧУШНИКОВ Б. Н., БАТРАК Е. Н. Исследование температурного высвечивания кристаллического кварца, возбужденного рентгеновскими лучами	77
ЧЕРЕПНЕВ А. А. Роль физико-химических систем в цинксulfидных люминофорах (Обзор)	77
ШАМОВСКИЙ Л. М., РОДИОНОВА А. М., ДУНИНА А. А. Поверхностно-активированные фосфоры	79
ШАМОВСКИЙ Л. М., РОДИОНОВА Л. М., ЖВАНКО Ю. Н. Структура щелочно-галоидных фосфоров, распределение в них активатора и механизм процессов люминесценции	81
ШАТАЛОВ А. А. Фотохимические превращения центров окраски в нагретых щелочно-галоидных кристаллах	83
ШЕХТЕР Л. Н., МЯСНИКОВ И. А., ПШЕЖЕЦКИЙ С. А. Исследование связи между люминесценцией и каталитическими и адсорбционными свойствами самоактивированных кристаллов ZnS и ZnO	84
ШКЛОВЕР Д. А., ИОФФЕ Р. С. Методы и приборы для измерения люминесценции	86
ШМИТ О. А. Влияние поляризованного света на центры окраски щелочно-галоидных кристаллов	87
ШУРАЛЕВА Е. И. Об устойчивости F-центров в щелочно-галоидных фосфорах	87
ЭЛИАШБЕРГ Г. М. Некоторые особенности рекомбинационного свечения кристаллофосфоров	88
ЯКУБОВИЧ С. А. Применение сцинтилляционных счетчиков в радиометрической аппаратуре для поисков и разведки месторождений радиоактивных руд	89



«Пунане Тяхт», Таллин. Зак. № 925. Тираж 500.
МВ-05257, 6. VI 1956.



Бесплатно